

T H E S E
présentée à la
FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITE DE PARIS
pour obtenir le titre de
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

R. MADAR

Thèse : Contribution à l'étude des transitions magnétiques du
premier ordre des nitrures métalliques du manganèse
de type perovskite

Soutenue le 4 juillet 1970 devant la Commission d'Examen :

MM. A. MICHEL	Président
R. COLLONGUES	(
P. HAGENMULLER	(Examineurs
R. FRUCHART	(



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551515_0044

T H E S E
présentée à la
FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITE DE PARIS
pour obtenir le titre de
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES
par
R. MADAR

Thèse : Contribution à l'étude des transitions magnétiques du
premier ordre des nitrures métalliques du manganèse
de type perovskite

Soutenue le 4 juillet 1970 devant la Commission d'Examen :

MM. A. MICHEL	Président
R. COLLONGUES	(
P. HAGENMULLER	(Examineurs
R. FRUCHART	(

A mes Parents

A ma Femme

Témoignage de reconnaissance
et d'affection

Les travaux faisant l'objet de ce mémoire ont été effectués au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du C.N.R.S., à Vitry. Je prie Monsieur le Professeur Michel, Directeur du Laboratoire, de bien vouloir agréer l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour l'intérêt qu'il a manifesté à cette étude et l'honneur qu'il m'a fait en présidant mon jury de thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Hagenmuller. Il m'a fait l'honneur d'assurer mon parrainage auprès du C.N.R.S. et de participer au jury.

Monsieur le Professeur Collongues m'a fait l'honneur de participer à mon jury de thèse et je tiens à l'en remercier.

Monsieur R. Fruchart, Maître de recherche au C.N.R.S., Monsieur G. Lorthioir et Madame E. Fruchart, chargés de recherche au C.N.R.S., ont dirigé cette étude ; je leur exprime ma profonde reconnaissance pour la sollicitude de leurs nombreux conseils et l'aide qu'ils m'ont apporté quotidiennement.

Je tiens à remercier tous mes camarades du Laboratoire : J.P. Bouchaud, A. Roger, J.P. Sénateur, M. Barberon, A. Nylund, H. Hallais, P. Spinat, A. Rouault, D. Boursier, J.P. Audière, Ph. L'Héritier, D. Fruchart, M. Bloin ainsi que Mlle Moreau, Mme Vermillac et M. Brunet pour leur amicale collaboration.

Je remercie également Monsieur le Directeur du C.N.R.S. pour l'aide matérielle qu'il m'a procurée au cours de ce travail. Nous sommes redevables auprès de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais du soutien et des contacts qu'elle a favorisés entre Laboratoires.

I N T R O D U C T I O N

Nous avons entrepris une étude systématique des nitrures ternaires du manganèse MMn_3N du type perowskite dont l'intérêt est apparu à la suite de travaux antérieurs, en particulier ceux de Bouchaud (1) mettant en évidence plusieurs transitions magnétiques du premier ordre.

Alors que de nombreux composés binaires n'ont fait l'objet que d'études sommaires, l'étude systématique de composés ternaires peut surprendre à priori. En fait il existe une telle densité de structures, du reste souvent fort complexes, parmi les composés métalliques des métaux de transition tels que les nitrures, carbures, borures, phosphures, etc... que le nombre de composés binaires isomorphes en est forcément réduit. Le parti que l'on tire d'une étude comparative de composés aussi différents sur le plan structural reste souvent décevant ou conduit à des interprétations peu convaincantes. Par contre l'étude systématique de composés présentant une structure simple qui se prête au jeu des solutions solides est plus à même de nous renseigner sur le rôle du facteur électronique et des distances interatomiques.

C'est pourquoi nous avons porté notre choix sur les perowskites métalliques du manganèse qui offrent l'avantage :

- de présenter une structure cristallographique particulièrement simple.

- de permettre de très nombreuses substitutions sur les trois sites cristallographiques caractéristiques :

- 1) du métal M de transition ou non (position 0 0 0)

- 2) du métal de transition T (position $1/2 \ 1/2 \ 0$)

3) du métalloïde N, C ou B (position $1/2 \ 1/2 \ 1/2$).

Le nombre des nitrures métalliques du manganèse du type perovskite MMn_3N , la diversité de leurs propriétés magnétiques nous ont conduit à limiter cette étude aux éléments M choisis de manière à réduire au mieux l'influence du facteur stérique et à nous renseigner par contre sur l'influence du facteur électronique.

Ces phases présentent divers types de transition magnétique du premier ordre : l'exposé des caractères de ces transitions constitue une première partie de notre travail. Nous aborderons ensuite l'examen des propriétés des solutions solides dans le but :

- de déterminer le rôle du métal M sur le moment magnétique du manganèse grâce à une étude des solutions solides $Mn_4N - MMn_3N$.

- de suivre l'évolution progressive des transitions magnétiques et des déformations de la maille cristalline dans le cadre des solutions solides $MMn_3N - M'Mn_3N$.

Il en résulte le plan suivant :

P L A N G E N E R A L

INTRODUCTIONCHAPITRE I - Techniques expérimentales et données bibliographiques

I-A - Techniques expérimentales

- 1) Préparation
- 2) Mesures

I-B - Données bibliographiques

- 1) Composés métalliques du type perowskite
- 2) Etude du nitrure de manganèse ferrimagnétique Mn_4N
- 3) Transitions magnétiques du premier ordre.

CHAPITRE II - Caractéristiques physiques des nitrures perowskites du manganèse MMn_3N (M : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As)II-A - Caractéristiques physiques des perowskites MMn_3N
(M : métal non de transition : Ga, Zn, Cu que nous désignerons par M)II-A-1 - Propriétés physiques de $GaMn_3N$ II-A-2 - Propriétés physiques de $ZnMn_3N$ II-A-3 - Propriétés physiques de $CuMn_3N$ II-B - Caractéristiques physiques des perowskites MMn_3N
(M : élément de transition : Ni, Co, Fe que nous désignerons par T)II-B-1 - Propriétés physiques de $NiMn_3N$ II-B-2 - Propriétés physiques de $CoMn_3N$ II-B-3 - Propriétés physiques de $FeMn_3N$

II-C - Caractéristiques physiques des phases MMn_3N
 (M : élément à caractère métalloïdique : Ge, As
 que nous désignerons par Me)

CHAPITRE III - Evolution des propriétés physiques des nitrures
 de manganèse de type perovskite dans les solu-
 tions solides

III-A - Variations des propriétés physiques dans les solu-
 tions solides Mn_4N - MMn_3N

III-A-1 - Caractéristiques physiques des solutions
 solides Mn_4N - MMn_3N (M : métal non de
 transition : M : Ga, Zn, Cu)

III-A-2 - Caractéristiques physiques des solutions
 solides Mn_4N - MMn_3N (M : élément à
 caractère métalloïdique : Me : Ge, As)

III-A-3 - Caractéristiques physiques des solutions
 solides Mn_4N - MMn_3N (M : élément de
 transition : T : Ni, Co, Fe)

III-B - Evolution des propriétés physiques dans les solu-
 tions solides MMn_3N - $\text{M}'\text{Mn}_3\text{N}$

III-B-1 - Solutions solides faisant intervenir
 deux éléments de même caractère électronique

1) $\text{Me}_{1-x}\text{M}'_x\text{Mn}_3\text{N}$ (M : métal non de
 transition : Ga, Zn, Cu)

2) $\text{Me}_{1-x}\text{M}'_x\text{Mn}_3\text{N}$ (Me : élément à carac-
 tère métalloïdique : Ge, As)

3) $\text{T}_{1-x}\text{T}'_x\text{Mn}_3\text{N}$ (T : élément de tran-
 sition : Ni, Co)

III-B-2 - Solutions solides faisant intervenir deux
 éléments de caractère électronique différent

1) $\text{M}_{1-x}\text{Me}_x\text{Mn}_3\text{N}$ (Me : Ga, Cu ; Mx : Ge, As)

2) $\text{T}_{1-x}\text{M}_x\text{Mn}_3\text{N}$ (T : Ni ; Me : Cu, Zn)

CHAPITRE IV - Discussion des résultats expérimentaux

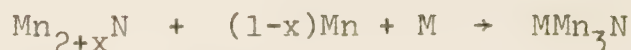
CONCLUSION

C H A P I T R E 1

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

I-A - TECHNIQUES EXPERIMENTALESI-A-1 - Préparationa - Méthode de préparation des nitrures perowskites du manganèse

Les phases MMn_3N ont été préparées par diffusion dans l'état solide de mélanges intimes de nitrure de manganèse non stoechiométrique de composition connue Mn_{2+x}N , de manganèse 99,9 et de métal M très pur, en ampoule de silice scellée sous vide primaire, à des températures variant entre 500°C et 800°C suivant la nature du métal M et l'état d'avancement de la réaction d'après la formule :



La préparation des phases stoechiométriques nécessitent de nombreux recuits entrecoupés de broyages au mortier d'agate. La granulométrie des éléments de départ et la température de recuit influent fortement sur les vitesses de réaction.

b - Préparation du nitrure de manganèse

Les différents procédés couramment employés pour la nitruration du manganèse et des métaux de transition en général

ont été utilisés (2). Ce sont la nitruration par l'azote entre 600 et 1000°C ou par l'ammoniac à des températures légèrement inférieures (3)(4). Citons aussi la nitruration par l'ammoniac à basse température de l'amalgame de manganèse qui permet d'obtenir des phases riches en azote (5).

c - Stabilité thermique des nitrures perowskites

Les nitrures perowskites deviennent lacunaires par perte d'azote lorsqu'ils sont portés au-delà d'une température de décomposition située en général vers 850°C. Dans certains cas la décomposition intervient à des températures nettement inférieures, vers 650°C dans le cas de AsMn_3N par exemple.

Cette stabilité thermique supérieure à celle des carbures fait que les nitrures sont beaucoup plus nombreux que les carbures perowskites.

I-A-2 - Mesures

2-1 - Etude des structures cristallines par diffraction X

a - Les distances interréticulaires ont été mesurées sur film à l'aide de chambres à focalisation du type Seeman-Bohlin ($\emptyset = 110$ mm, montage en transmission, $K\alpha_1$ du fer). Les mesures sont faites par interpolation à partir des raies de diffraction d'un étalon interne de haute pureté, le silicium.

b - Les mesures d'intensité de raies ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre enregistreur C.G.R. (rayonnement $K\alpha_1$ du fer).

c - La détermination des paramètres aux très basses températures a été effectuée à l'aide d'une installation mise au point au laboratoire permettant la mesure précise des distances interréticulaires à toute température comprise entre

Figure 1 - Installation de diffraction X basses températures

4,2°K et la température ambiante (figure 1)(6). Cette installation est composée des éléments suivants :

- un goniomètre C.G.R. associé à un générateur à tube scellé solidaire d'un monochromateur réglé sur la longueur d'onde $K\alpha_1$ du fer. Le débit électronique et la haute tension sont hautement stabilisés.

- un dewar en acier inoxydable dont la queue démontable porte deux fenêtres en mylar. A la base du récipient à hélium est fixé un ensemble porte-échantillon en cuivre isolé par des écrans thermiques. Une chambre thermique séparant le récipient à hélium et l'ensemble porte-échantillon permet l'isolement par le vide ou la conduction par introduction d'un gaz d'échange. Un vérin assure le déplacement du dewar verticalement ou la rotation dans un plan horizontal.

- en cours de fonctionnement le dewar repose sur un système à roulements à billes permettant le centrage du dewar par rapport au goniomètre et son déplacement sans frottement à une vitesse angulaire moitié de celle du compteur.

- l'ensemble est asservi à un système électronique permettant un déplacement pas à pas (pas de 1/100 de degré) et une présélection des zones angulaires à analyser (7).

- les impulsions enregistrées au compteur sont transcrites sur une imprimante par l'intermédiaire d'une chaîne de comptage C.G.R.

- une résistance chauffante permet de faire varier la température de l'échantillon régulée au 1/10 de degré.

- un ensemble de pompage en vide secondaire permet d'obtenir des pressions de l'ordre de 10^{-6} mm Hg dans le dewar.

2-2 - Mesures magnétiques

a - Analyse thermomagnétique

L'analyse thermomagnétique permet de contrôler l'homogé-

néité des phases magnétiques, de les identifier par leur point de Curie et de détecter les transitions magnétiques.

Les appareils utilisés, du type balance de torsion, enregistrent la force d'attraction exercée sur l'échantillon placé dans l'entrefer d'un aimant permanent. Les montages réalisés au laboratoire fonctionnent dans des champs de quelques centaines d'oersteds. Ils permettent la détermination automatique des points de Curie ou des températures de transition dans un domaine de température s'étendant de 77°K à 1400°K (8).

b - Mesure des moments magnétiques à saturation

L'aimantation spécifique σ_T , à la température T d'un composé ferromagnétique donné contenant des cavités, varie selon Neel en fonction du champ magnétique interne H_i suivant une loi d'approche à la saturation en H_i^{-1} (9). Le champ interne de l'échantillon est donné par l'expression $H_i = H_{\text{ext}} - H_d$, H_{ext} désigne le champ magnétique extérieur appliqué et H_d le champ démagnétisant, proportionnel à l'aimantation de la substance et dépendant de la forme géométrique de l'échantillon. Lorsque H_i est infini, le composé ferromagnétique a une aimantation $\sigma_{T\infty}$, valeur de l'intensité d'aimantation spécifique à saturation à la température T (10).

L'extrapolation suivant une loi $\sigma_{T\infty} = \sigma_{0\infty} (1 - aT^2)$ ou mieux $\sigma_{T\infty} = \sigma_{0\infty} (1 - aT^{3/2})$ aux très basses températures donne la valeur de l'aimantation à saturation à 0°K $\sigma_{0\infty}$.

Les aimantations σ_T ont été déterminées en utilisant la méthode d'extraction axiale mise au point par Pauthenet (11). Elle consiste à extraire suivant l'axe des pôles d'un électroaimant hors d'un bobinage placé sous champ uniforme dans l'entrefer, un échantillon de produit. La substance tassée dans un porte-échantillon cylindrique ($l = 10$ mm, $\varnothing = 3$ mm) non magnétique est maintenue à la température T dans un dewar. La quan-

tité d'électricité induite par la brusque variation de flux dans les bobines, enregistrée grâce à un suiveur de spot asservi à un galvanomètre balistique, est aux corrections d'images magnétiques et de champ démagnétisant près, proportionnelle à l'aimantation spécifique σ_T . La mesure est rapportée à un étalon de fer pur élaboré par zone fondue.

c - Mesure des susceptibilités magnétiques

Les substances paramagnétiques sont caractérisées par le fait qu'elles prennent dans un champ magnétique H une faible aimantation $J = \chi_m H$ proportionnelle au champ (12). Le coefficient de proportionnalité χ_m rapporté à un groupe moléculaire définit la susceptibilité magnétique moléculaire.

La mesure de χ_m se fait par la méthode de Faraday basée sur la mesure de la force magnétique qui s'exerce sur l'échantillon de produit dans un champ magnétique non uniforme. L'appareil utilisé est du type balance de torsion et le détecteur de déplacement est un transformateur différentiel. Dans le cas où $1/\chi_m = f(T)$ est une droite, le coefficient χ_m suit la loi de Curie-Weiss (13)(14)(15) :

$$\chi_m = \frac{C_m}{T - \theta_C}$$

θ_C est la température de Curie paramagnétique, C_m désigne la constante de Curie moléculaire. L'évaluation de la pente de la droite $1/\chi_m = f(T)$ permet la détermination de la constante de Curie C_m ainsi que le calcul du moment magnétique.

Les mesures sont rapportées à un étalon, le pyrophosphate de manganèse $Mn_2P_2O_7$ qui obéit à la loi de Curie-Weiss :

$$1/\chi_{Mn^{2+}} = \frac{T + 5}{4,32} \quad \chi_{Mn_2P_2O_7} = 28,940 \cdot 10^{-6} \text{ uemcgs}$$

2-3 - Autres méthodes de détection des transitions magnétiques

a - Analyse thermique différentielle

Les transitions du 1er ordre ont été détectées par analyse thermique différentielle à l'aide d'un montage simple réalisé au laboratoire. L'une des deux soudures du thermocouple différentiel cuivre-constantan plonge dans du manganèse en poudre pris comme étalon, l'autre soudure dans une égale quantité de nitrure pulvérulent. Les échantillons de nitrure et de manganèse ainsi qu'un deuxième échantillon de manganèse dans lequel est placé le thermocouple de mesure de température, se trouvent isolés dans des récipients en plexiglas eux-mêmes insérés dans un bloc cylindrique de cuivre servant à homogénéiser la température.

b - Mesures de résistivité

Nous avons enregistré en fonction de la température, la tension V aux bornes d'un petit parallépipède de nitrure fritté parcouru par un courant d'intensité constante I . Les transitions magnétiques se traduisent par une brutale discontinuité de la courbe $V = k_T \cdot I = f(T)$ à la température de transition.

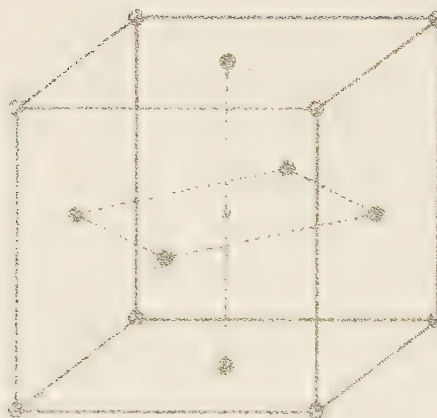
2-4 - Diffraction neutronique et chaleur spécifique

L'étude par diffraction neutronique a été menée en liaison avec le C.E.N.G. de Grenoble. Des mesures de chaleur spécifique à basse température ont été effectuées au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay.

I-B - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

I-B-1 - Composés perowskites métalliques

De nombreux carbures et nitrures métalliques du type



● Mn $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

○ N 0 0 0

○ N $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

MMn₃N

Figure 2 - Structure cristalllographique de la maille
perovskite MMn₃N

perowskite ont été identifiés depuis la découverte du premier d'entre eux par Morral en 1930 (16). Ces composés répondent à la formule générale MT_3X : T désigne un métal de transition, M un élément de transition ou non des groupes I_B , II_B , III_B , II_A , III_A , IV_A , V_A de la classification périodique, X un élément métalloïdique de petit rayon, l'azote et le carbone généralement, parfois le bore ou l'oxygène.

La dénomination de ces phases résulte d'une similitude de structure avec la perowskite $CaTiO_3$. Dans la maille cubique de ce composé, l'ion Ti^{4+} est en $1/2 \ 1/2 \ 1/2$, les ions O^{2-} en $1/2 \ 1/2 \ 0$ et l'ion Ca^{2+} en $0 \ 0 \ 0$ (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$). Dans les perowskites métalliques, le métalloïde X occupe au centre de la maille, le site octaédrique constitué par les atomes de transition T placés au milieu des faces du cube. L'atome M occupe les sommets du cube (figure 2).

Les perowskites métalliques MT_3X dérivent des carbures et nitrures cubiques à faces centrées T_4X , hypothétiques pour la plupart, hormis les deux nitrures connus Fe_4N et Mn_4N par la substitution ordonnée d'un atome M à un atome T. Nous pouvons également considérer que l'atome X en insertion induit un ordre du type Cu_3Au que l'on rencontre dans les alliages. Notons que dans la structure perowskite le métal M et le métalloïde X présentent un entourage de symétrie cubique alors que l'environnement du métal de transition T est de symétrie tétragonale.

Un grand nombre de composés de ce type ont été synthétisés par Stadelmaier (17 à 34) qui s'est intéressé plus particulièrement aux domaines d'existence et à la stabilité de ces phases.

L'étude systématique des composés métalliques du manganèse de type perowskite a conduit à effectuer au laboratoire la synthèse de nombreuses nouvelles phases perowskites nitrures de manganèse (35 à 51) ainsi que la seule perowskite métallique au chrome connue à ce jour $GaCr_3N$ (35).

Contrairement aux oxydes perowskites dont la stabilité

dépend d'un facteur dimensionnel, exprimé par la relation $R_T + R_M = \sqrt{2} (R_M + R_X)$, plusieurs auteurs : Schöbel, Stadelmaier, Philipsborn, Laves, Beck, relie l'existence des perowskites métalliques à un facteur électronique (17)(52)(53). Fruchart relie la stabilité au nombre total des électrons de valence du métal de transition et du métalloïde (50).

L'étude de Bouchaud sur les solutions solides $Mn_4N_{1-x}C_x$ et $GaMn_3N_{1-x}C_x$ (1) a permis de mettre en évidence le rôle "donneur" du métalloïde vis-à-vis de la bande 3d du métal de transition. Diverses propriétés physiques de la phase $ZnMn_3C$ ont été étudiées par Brookhouse (54), Myers et Swanson (55 à 58)(59).

Juza et Coll. ont analysé la réaction de divers éléments Cu, Zn, Ni, Cr, sur Mn_4N conduisant aux solutions solides $Mn_{4-x}M_xN_{1-x/4}$ (50 à 62). Goodenough a proposé un schéma de bandes pour expliquer les propriétés de ces composés (63)(64). De même, à la suite des travaux de Takei et Shirane sur Mn_4N (65) (66), Mekata a proposé un schéma théorique rendant compte des propriétés de ces composés (67).

Les tableaux 1 et 2 rassemblent les composés du type perowskite connus à ce jour (17 à 51)(68 à 83).

I-B-2 - Nitrure de Mn : Mn_4N

Du fait de sa structure particulièrement simple, Mn_4N a été très étudié, cependant la structure électronique et les liaisons dans ce composé ne sont pas encore bien comprises (65) (67)(4). Mn_4N peut être considéré comme une perowskite particulière $Mn_I(Mn_{II})_3N$ d'où dérivent les nitrures perowskites par la substitution ordonnée du métal M à Mn_I . Ce composé a constitué le point de départ pour la compréhension et l'étude des propriétés des nitrures métalliques du manganèse du type perowskite, aussi, nous en rappellerons la préparation et les caractéristiques structurales et magnétiques.

TABLEAU I

Nitrures

M	Mg	Al	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Pt	Au	Hg	Tl	Sb
T																			
Ti												X	X			X		X	
V																X			
Cr						X	X	X						X					
Mn			X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X		X
Fe	X	X	X	X	X	X	X			X			X	X	X				
Co				X	X	X						X	X	X					
Ni		X			X							X							
Nd		X				X							X	X				X	

TABLE 2

continued

	Ag	Al	Ni	Cu	Sr	Ca	Se	As	Cd	Te	Sn	Au	Hg	Pb
1														
2														
3														
4														
5														
6														
7														
8														
9														
10														
11														
12														
13														
14														
15														
16														
17														
18														
19														
20														
21														
22														
23														
24														
25														
26														
27														
28														
29														
30														
31														
32														
33														
34														
35														
36														
37														
38														
39														
40														
41														
42														
43														
44														
45														
46														
47														
48														
49														
50														
51														
52														
53														
54														
55														
56														
57														
58														
59														
60														
61														
62														
63														
64														
65														
66														
67														
68														
69														
70														
71														
72														
73														
74														
75														
76														
77														
78														
79														
80														
81														
82														
83														
84														
85														
86														
87														
88														
89														
90														
91														
92														
93														
94														
95														
96														
97														
98														
99														
100														

(100) = 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100

100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100

100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100

100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100

100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100, 100

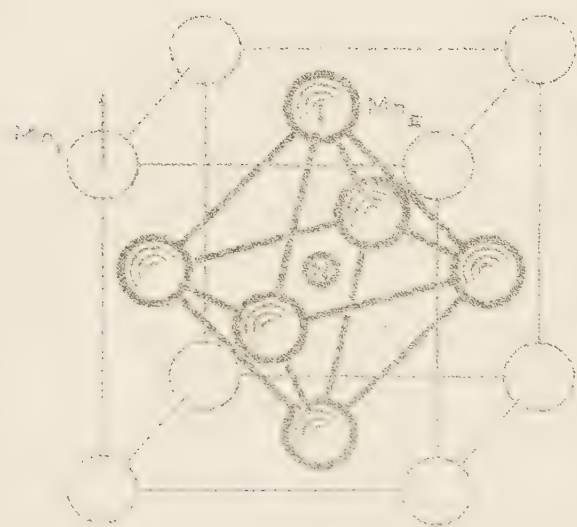
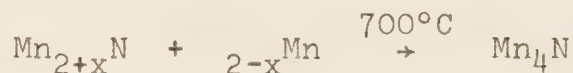


Figure 1 - Crystal structure of Mn_3N

a - Préparation

Le nitrure de Mn ferrimagnétique se prépare soit selon la réaction générale :



soit directement par action de l'azote à 600°C pendant vingt quatre heures sur du manganèse pulvérulent.

b - Caractères cristallographiques

Mn_4N est cubique à toute température avec un paramètre de 3,871 Å à la température ambiante. Il peut être considéré comme un composé interstitiel issu du manganèse γ c.f.c. ($a_{293^\circ\text{K}} = 3,768$ Å) par insertion d'azote en 1/2 1/2 1/2. Les travaux cristallographiques de Jack montrent en effet que l'azote est ordonné dans le réseau cubique à faces centrées du métal de transition (67).

c - Caractéristiques magnétiques

La température de Curie du composé stoechiométrique Mn_4N se situe à 756°K et varie de 746 à 786°K dans le domaine d'existence de la phase $\text{Mn}_4\text{N}_{1,04}$ à $\text{Mn}_4\text{N}_{0,77}$ (60). Les mesures de moments à saturation conduisent à un moment extrapolé :

$$\sigma_{0\infty} = 1,17 \mu_{\text{B}}/\text{mol} \quad \text{pour } \text{Mn}_4\text{N}.$$

Contrairement à l'arrangement ferromagnétique du nitrure Fe_4N isomorphe (84), une configuration de spin ferrimagnétique rend compte de la faible valeur du moment magnétique présenté par Mn_4N . La structure ferrimagnétique, établie par diffraction neutronique, fait ressortir l'existence de deux sous-réseaux magnétiques à spins antiparallèles orientés dans la direction (100) se répartissant comme suit (figure 3).

TABLEAU 3

Structures magnétiques proposées pour
le nitrure Mn_4N

Auteurs	Années	Moment de l'atome en μ_B situé en				Moment total en μ_B	Références
		0	$1/2$	0	$1/2$		
		0	$1/2$	$1/2$	0		
		0	0	$1/2$	$1/2$		
Zener	1951	-4	-5	+5	+5	1	(85) (86)
Guillaud	1953	-5	+2	+2	+2	1	(75) (76)
Wiener } Berger }	1955	+4	+3	-3	-3	1	(77)
Juza } Puff }	1957	+3,2	+2	-2	-2	1,2	(61) (62)
Takei } Heikes } Shirane } Frazer }	1960 1962	3,9	-0,9	-0,9	-0,9	1,2	(65) (66)

Sous-réseau I : Mn_I en 0 0 0 ($\mu_1 = 3,9 \mu_B$)

Sous-réseau II : 3Mn_{II} en 1/2 1/2 0)

$$(3\mu_2 = 3.0,9\mu_B = 2,7 \mu_B)$$

d - Nature des liaisons

Plusieurs explications basées essentiellement sur un modèle ionique avaient été proposées par différents chercheurs, avant qu'inter vienne l'étude par diffraction neutronique. Ainsi Zener avait suggéré que l'atome d'azote pouvait accepter trois électrons des atomes de manganèse voisins situés au centre des faces (85)(86). Wiener et Berger, Guillaud, Juza et Puff ont proposé un schéma accordant à l'atome d'azote un rôle donneur d'électrons aux manganèses premiers voisins c'est-à-dire aux Mn_{II} (75)(76)(61)(62)(77). (Tableau 3).

Les nitrures de type perovskite Me_4N ont été classés par Goodenough comme composés interstitiels (64). La liaison Me-N dans ces phases serait de caractère prédominant covalent, l'azote étant probablement à l'état neutre dans le réseau. Ce concept d'une liaison covalente Me-N est à mettre en parallèle avec les déterminations de Kuryama (107) des facteurs de diffusion atomique de l'azote qui conduisent à N^0 ou N^{-1} .

I-B-3 - Transitions magnétiques

Diverses transitions magnétiques du 1er ordre ont été observées dans les composés métalliques au cours des dix dernières années. Leur nombre relativement peu important et leur variété retiennent actuellement l'intérêt. Le terme de transition du premier ordre est utilisé ici dans son sens thermodynamique habituel (88) : si l'on considère un système caractérisé par son potentiel thermodynamique par unité de masse $F = U + PV - JTS$, le volume spécifique et l'entropie par unité de masse dans un

état donné sont égaux respectivement à $V = \frac{\delta F}{\delta P}$ et $S = \frac{\delta F}{\delta T}$. Une transition entre deux états A et B d'un tel système est du premier ordre si à la température de transition il y a une variation de volume $V_B - V_A = \frac{\delta(F_B - F_A)}{\delta P}$ et une chaleur latente donnée par la relation :

$$JL = JT (S_B - S_A) = - T \frac{\delta(F_B - F_A)}{\delta T}$$

Dans le cas d'une transformation du second ordre, la variation de volume et la chaleur latente sont nulles, la discontinuité ne porte que sur les dérivées secondes de la fonction F, c'est-à-dire sur les coefficients de dilatation et les chaleurs spécifiques :

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\delta^2 F}{\delta P \delta T} \quad \text{et} \quad C = - \frac{T}{J} \frac{\delta^2 F}{\delta T^2}$$

Ces transitions ont donné lieu à de nombreuses analyses théoriques qui trouvent actuellement un puissant support expérimental dans les études par diffraction neutronique et les techniques récentes de mesures magnétiques sous champs très intenses ou à haute pression.

Les transitions du type ordre $\neq$ ordre ont été tout d'abord interprétées sur la base de la théorie de l'inversion d'échange de Kittel (89) : c'est le cas de Mn_2Sb substitué au chrome. Cette théorie est basée sur le changement de signe de l'interaction d'échange pour une valeur critique du paramètre de la maille cristalline. Plus récemment, Guillot et Pauthenet ont proposé un aménagement de la théorie de l'inversion d'échange pour pallier les désaccords entre la théorie initiale de Kittel et les résultats expérimentaux de Bouchaud sur $GaMn_3C$ (53)(101).

D'autres transitions caractérisées par le passage brusque d'un état magnétique ordonné au paramagnétisme sont également du premier ordre. Une étude théorique de ce type de transition a été proposée pour $MnAs$ par Bean et Rodbell (90)(91). Leur in-

interprétation thermodynamique met en compétition dans l'expression du potentiel thermodynamique l'énergie d'échange fortement dépendante du volume et l'énergie liée à la distorsion de la maille.

Goodenough interprète la transition de MnAs sur la base de la théorie du champ cristallin avec passage d'une structure haut spin à une structure bas spin (92).

Nous avons rassemblé dans le tableau 4 quelques exemples de transitions magnétiques du premier ordre.

TABLEAU 4

<u>Composé</u>	<u>Température de transition</u> <u>°K</u>	<u>Références</u>
MnSn_2	AF $\xrightarrow{73}$ AF	(93)
Mn_3Ge_2	AF $\xrightarrow{113}$ F	(94)
FeRh	AF $\xrightarrow{350}$ F	(95) (46)
$(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{Sb}$	AF $\xrightarrow{T(x)}$ Fi	(97) (98) (99)
$x \leq 0,045$	AF $\longrightarrow$ S $\longrightarrow$ Fi	(100)
GaMn_3C	AF $\xrightarrow{163}$ F	(36) (101)
Cr_3As_2	Fi $\xrightarrow{213}$ P	(102)
KMnF_3	AF $\xrightarrow{88}$ P	(103)
GaMn_3N	AF $\xrightarrow{293}$ P	(45)

AF : antiferromagnétique

F : ferromagnétique

Fi : ferrimagnétique

S : spirale

P : paramagnétisme

C H A P I T R E I I

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES NITRURES PEROWSKITES DU MANGANESE

INTRODUCTION

Un travail préparatoire a montré qu'il existait une série de perowskites MMn_3N faisant intervenir la suite des éléments M dont le numéro atomique se trouve compris entre 25 et 33 (1)(38)

M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As

La perowskite particulière $MnMn_3N$ ou Mn_4N a été très étudiée. Parmi les autres, seule la perowskite $GaMn_3N$ l'a été récemment au laboratoire par Bouchaud (1)(39)(40)(45).

Nous avons analysé systématiquement les propriétés physiques de cette nouvelle série de composés que nous classons en trois groupes pour tenir compte d'une complexité croissante.

- 1) Le premier groupe fait intervenir les métaux non de transition Ga, Zn, Cu, qui apportent successivement trois, deux et un électrons.
- 2) Le second groupe fait appel aux métaux de transition Ni, Co, Fe. L'introduction d'un second sous-réseau magnétique entraîne une complication dans l'étude des propriétés magnétiques.
- 3) Le troisième groupe comprend les éléments métalloïdiques Ge, As. Ces éléments entraînent une déformation de la maille.

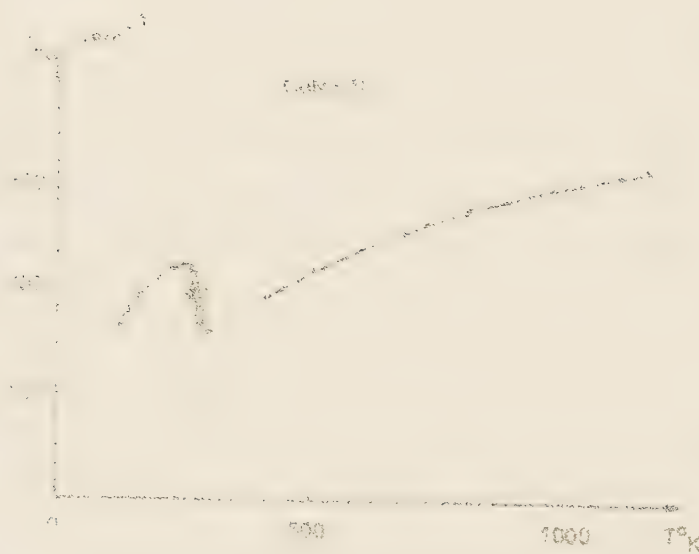


Fig. 1 - Relation de l'inverse de la susceptibilité
à la température

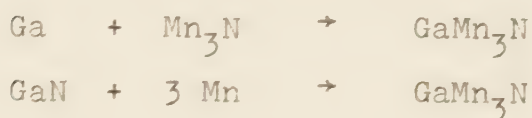
II-A - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES PEROWSKITES MMn_3N (M : métal non de transition : M = Ga, Zn, Cu)

II-A-1 - Préparation et propriétés physiques de GaMn_3N

Ce composé présente une transition magnétique du premier ordre. Nous apportons un complément à l'étude antérieure de Bouchaud (1)(45)(40)(39).

1) Préparation

Ce nitrure a été préparé suivant deux méthodes :



Le nitrure de gallium est obtenu par action de l'ammoniac sur l'oxyde de gallium selon la réaction :



2) Propriétés physiques

GaMn_3N est cubique à la température ambiante avec un paramètre $a = 3,886 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

L'étude magnétique mesurée depuis $4,2^\circ\text{K}$ jusque 1000°K n'a pas révélé d'aimantation spontanée. L'étude de la variation de la susceptibilité moléculaire χ_M entre 100 et 1000°K (figure 4) a permis de mettre en évidence une transition du premier ordre antiferro $\rightarrow$ paramagnétique située à $298 \pm 1^\circ\text{K}$. La valeur de la susceptibilité χ_M passe brusquement à cette température θ_T de $45 \cdot 10^{-4}$ u.e.m.c.g.s. à $60 \cdot 10^{-4}$ u.e.m.c.g.s. La transition intervient sur environ cinq degrés et présente une hystérèse thermique de l'ordre de sept degrés pour une vitesse de chauffage de $1^\circ/\text{mn}$. La courbe $1/\chi_M = f(T)$ ne suit pas la loi de Curie.

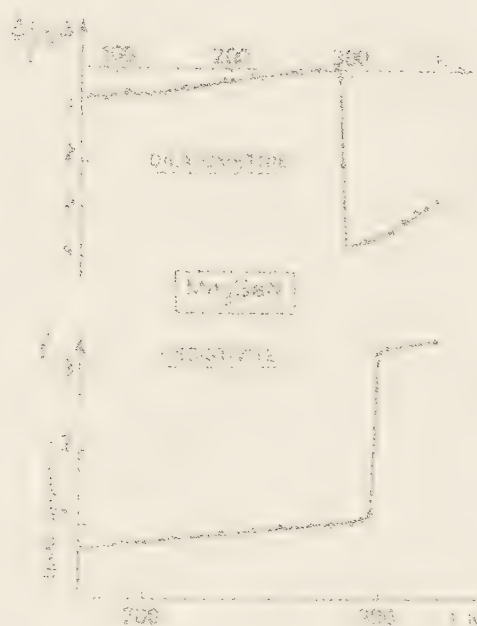
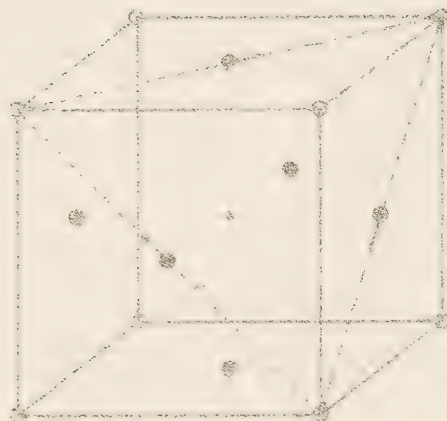


Figure 1 - LaMn_2Ge , caractérisation de la transition du premier ordre de LaMn_2Ge par dilatométrie et résistivité



- (a) Mn
- (b) Go
- (c) N



Figure 1. Crystal structure of GoMn_3N .

The crystal structure of GoMn_3N is shown in Figure 1.

Elle s'incurve aux hautes températures vers l'axe des abscisses ce qui empêche de déterminer la constante de Curie.

La transition du premier ordre antiferro $\rightleftharpoons$ paramagnétique de GaMn_3N se traduit par une augmentation brusque de la résistivité sensiblement dans un rapport de 1 à 3 (figure 5).

La courbe dilatométrique indique que la transition antiferro $\rightleftharpoons$ paramagnétique est accompagnée d'une contraction (figure 5).

L'analyse thermique différentielle révèle au chauffage, à la température de transition un important effet endothermique caractéristique d'une transition du premier ordre.

3) Evolution thermique des propriétés cristallographiques et magnétiques

a) Structure cristalline

GaMn_3N est cubique dans tout le domaine de température étudié ($4,2^\circ\text{K}$ à 320°K). La transition antiferro $\rightleftharpoons$ paramagnétique s'accompagne d'une brutale contraction du paramètre $\Delta a = 18.0 \pm 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ (figure 5). L'analyse des raies de surstructure 100 et 110 de part et d'autre de la température de transition ne révèle aucune variation d'intensité. L'azote et le gallium restent ordonnés.

b) Structure magnétique

L'étude par diffraction neutronique effectuée au C.E.N.G. à Grenoble a permis d'établir la structure antiferromagnétique triangulaire de GaMn_3N (figure 6)(51). Dans une maille magnétique cubique de paramètre a , les spins sont situés dans les plans $[111]$ suivant les directions (110) . Le moment magnétique porté par les atomes de manganèse est de $1,10 \pm 0,05 \mu_{\text{B/Mn}}$.



Figure 1 - Variation of the molecular susceptibility, calculated for a number of moments μ to 26.400 De , as a function of the temperature.

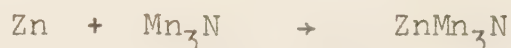
En résumé, le nitrure perowskite GaMn_3N présente à 298°K une transition magnétique du premier ordre antiferro $\rightleftharpoons$ paramagnétique. Cette transition s'accompagne d'une contraction de la maille cubique de $(18,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$.

II-A-2 - Préparation et propriétés physiques de ZnMn_3N

Ce composé présente deux transitions du premier ordre.

1) Préparation

Ce nitrure est préparé selon la réaction :



Les premiers traitements thermiques de diffusion doivent être effectués à basse température pour éviter une distillation de zinc.

2) Propriétés physiques

ZnMn_3N est cubique à la température ambiante
 $a = 3,900 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

Ce nitrure n'est pas ferromagnétique dans tout le domaine de température étudié ($4,2^\circ\text{K}$ à 1200°K). L'analyse thermomagnétique révèle une variation brutale de la susceptibilité magnétique à $\theta_{T_2} = 190 \pm 1^\circ\text{K}$. La courbe de variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température déduite des mesures de moments magnétiques à 26.6 kOe révèle deux anomalies (figure 7) :

Une première anomalie à $\theta_{T_1} = 140 \pm 1^\circ\text{K}$ se traduit par un changement de pente. Une deuxième anomalie magnétique qui se traduit par une brutale croissance de la susceptibilité magnétique apparaît à $\theta_{T_2} = 190 \pm 1^\circ\text{K}$.

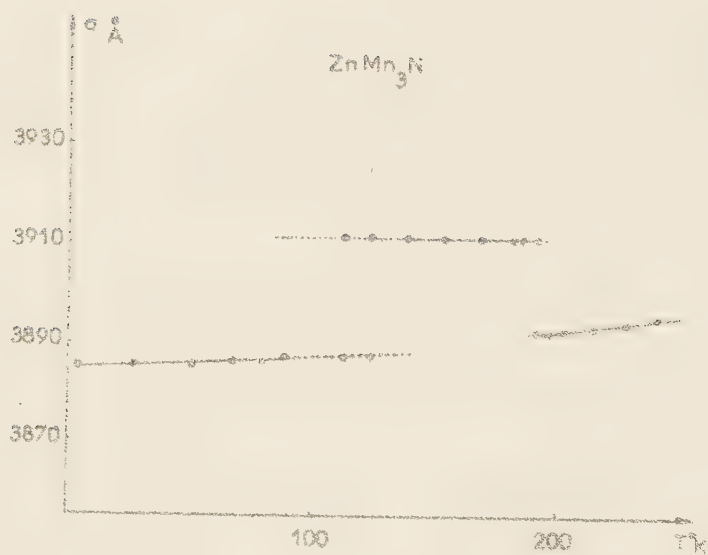


Figure 8 - ZnMn_3N : variation du paramètre de la maille aux basses températures

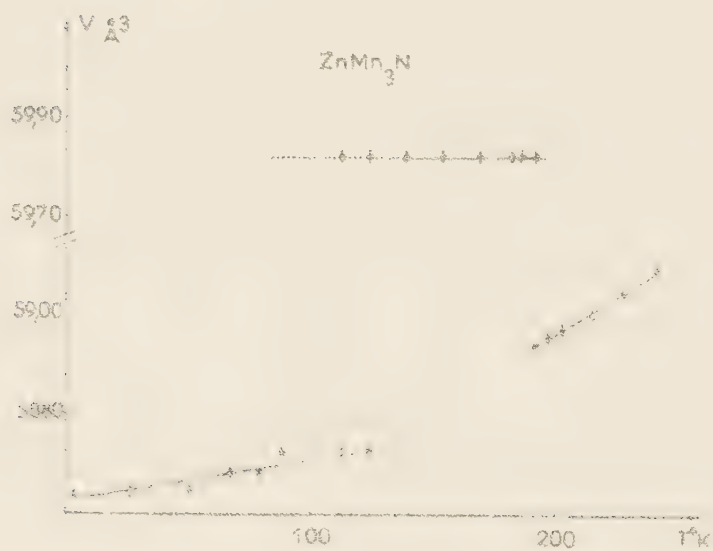


Figure 9 - ZnMn_3N : variation du volume de la maille aux basses températures

L'analyse thermique différentielle a permis de mettre en évidence les effets endothermiques qui accompagnent au chauffage les deux transitions décrites précédemment. Le premier phénomène est nettement moins apparent que le second car il intervient sur un intervalle de température beaucoup plus important. Les deux transitions sont réversibles, l'hystérèse thermique est voisine de 7° pour une vitesse de chauffage de $1^\circ/\text{mn}$.

3) Evolution thermique des propriétés cristallographiques et magnétiques

a) Structure cristalline

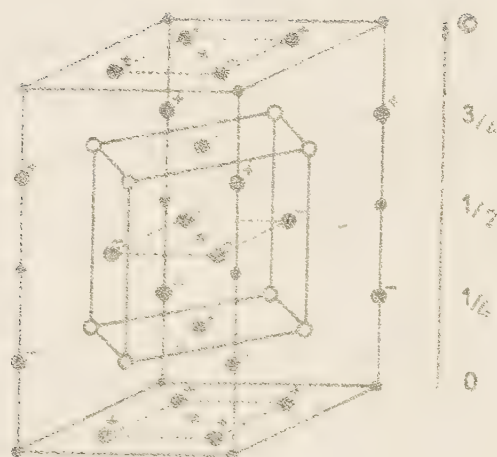
ZnMn_3N de symétrie cubique à toute température, présente deux discontinuités dans la variation du paramètre cristallin (figures 8 et 9). Les clichés de diffraction X révèlent l'existence simultanée de deux formes cubiques sur un grand intervalle de température entre 70°K et 140°K . L'importante augmentation du paramètre $\Delta a = (22.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ montre qu'il s'agit d'une transition du premier ordre.

A $\theta T_2 = 190^\circ\text{K}$ intervient une autre transition du premier ordre antiferro $\rightleftharpoons$ paramagnétique caractérisée par une contraction de la maille cubique $\Delta a = (19 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$.

b) Structure magnétique

L'étude par diffraction neutronique effectuée au C.E.N.G. à Grenoble (108) a permis d'associer les changements de structure magnétique aux transitions du premier ordre décrites ci-dessus.

ZnMn_3N présente à $4,2^\circ\text{K}$ la structure magnétique représentée sur la figure 10. Dans une maille magnétique quadratique de paramètres $a\sqrt{2}$, $a\sqrt{2}$, $2a$, se succèdent deux types de plans magnétiques perpendiculaires à l'axe z . Aux cotes $z = 0, 1/2$, les



● Mn
○ O
• N

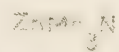


Figure 10 - Structure diagram of ZnMn_3N (2, 3, 4, 5)

* Adapted from Figure 10, Pruchart et al. (1984) (2, 3, 4, 5)

plans sont ferromagnétiques et présentent un couplage antiferromagnétique. La valeur du moment du manganèse est de $0,61 \mu_B$. Aux cotes $z = 1/4, 3/4$, les plans sont antiferromagnétiques. La valeur du moment magnétique porté par le manganèse est de $1,03 \mu_B$.

La température $\theta_{T_1} = 140^\circ K$ caractérise la transformation complète de la forme antiferromagnétique quadratique en une forme antiferromagnétique triangulaire analogue à celle de $GaMn_3N$. La valeur du moment magnétique porté par le manganèse est de $1,21 \mu_B$.

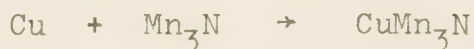
4) En résumé, le nitrure perovskite $ZnMn_3N$ présente successivement une transition du premier ordre antiferro quadratique $\rightleftharpoons$ antiferro triangulaire et une transition du premier ordre, analogue à celle de $GaMn_3N$, antiferro triangulaire $\rightleftharpoons$ paramagnétique, accompagnées respectivement d'une dilatation et d'une contraction de la maille cubique.

II-A-3 - Préparation et propriétés physiques de $CuMn_3N$

Ce composé présente une transition du premier ordre à $143^\circ K$.

1) Préparation

$CuMn_3N$ se prépare selon la réaction :



De nombreux recuits entrecoupés de broyages sont nécessaires avant d'obtenir une phase homogène.

2) Propriétés physiques

$CuMn_3N$ est cubique à la température ambiante avec un paramètre $a = 3,908 \text{ \AA} \pm 0,001 \text{ \AA}$.

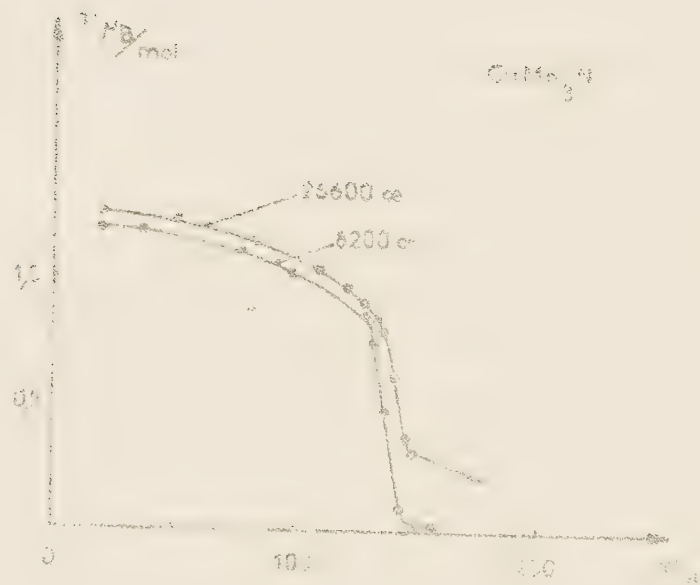
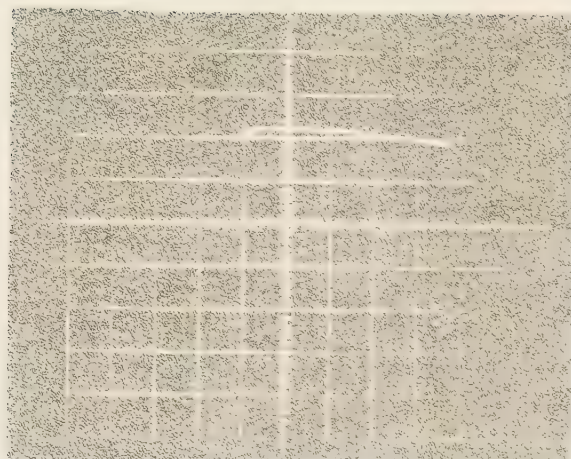
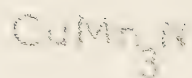


Fig. 17. Relative concentration of Cu(II) species as a function of temperature for $Cu(Me_3C)_4$.



10

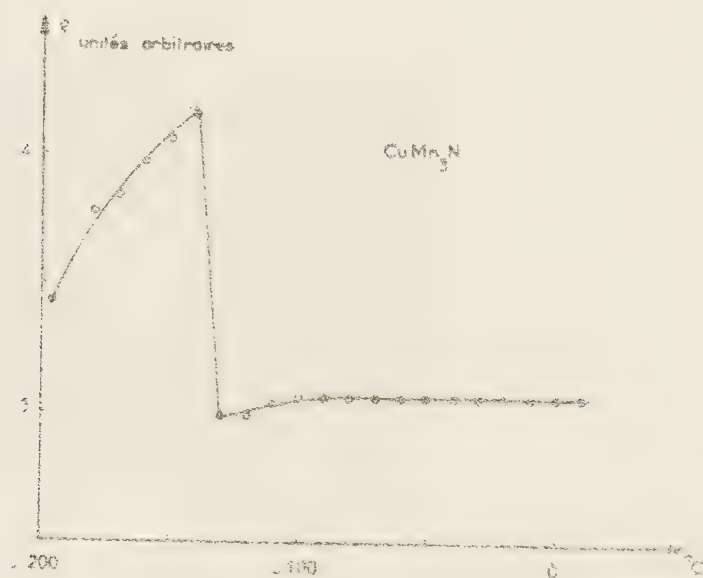


Figure 13 - CuMn_3N : variation de la résistivité en fonction de la température *

* Mesure effectuée par P. Gibart (C.N.R.S. Bellevue)

Ce composé présente une aimantation spontanée à basse température. L'aimantation disparaît brutalement à $143^{\circ}\text{K} \pm 1^{\circ}\text{K}$. La courbe thermomagnétique à champ faible est légèrement différente suivant que le produit a été refroidi sous champ magnétique ou non. Ce comportement est sans doute lié à une certaine anisotropie (figure 11).

Nous avons étudié ce composé sous différents champs jusque 26,6 kOe grâce au montage décrit précédemment. La courbe d'aimantation jusque des champs de 150 kOe obtenus par la technique des champs pulsés a été enregistrée à 77°K au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal à Grenoble (figure 12).

La température de transition augmente en fonction du champ. Le moment à saturation obtenu par extrapolation sur la base d'une loi en $1/H_i$ est de $1,26 \pm 0,01 \mu_B$ par mole. Cette valeur anormalement faible laisse présager une structure magnétique complexe.

Au chauffage, un important effet endothermique caractéristique d'une transition du premier ordre a été enregistrée par analyse thermique différentielle à 143°K . La transition est réversible, l'hystérèse thermique est voisine de 3°C pour une vitesse de chauffage de $100^{\circ}/\text{h}$.

Les mesures de résistivité effectuées par Gibart au C.N.R.S. à Bellevue ont permis de mettre en évidence une brutale discontinuité à 143°K (figure 13).

3) Evolution thermique des propriétés cristallographiques et magnétiques

a) Structure cristalline

L'analyse cristallographique depuis les basses températures a permis de montrer que l'apparition du "ferromagnétisme" dans CuMn_3N s'accompagne d'une distorsion de la maille cristalline

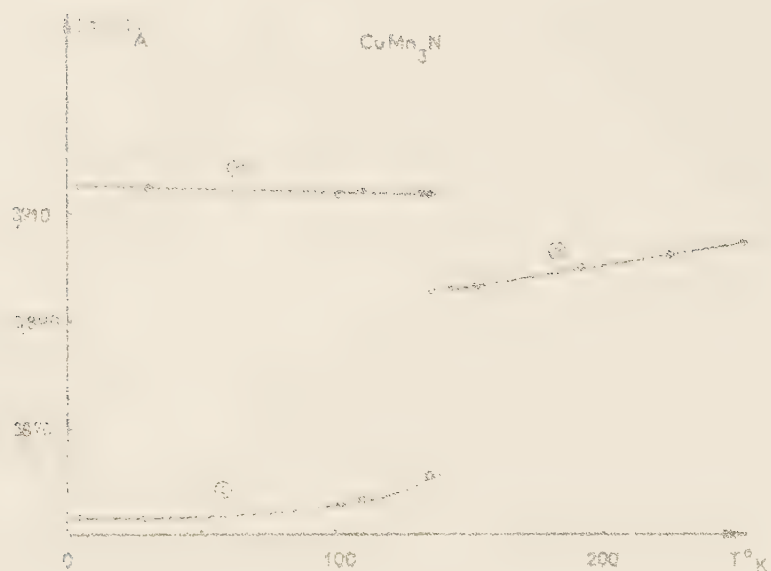


Figure 11 - CuMn_3N : variation des paramètres de la maille aux basses températures



Figure 12 - CuMn_3N : variation du volume de la maille aux basses températures

qui devient quadratique en dessous de 143°K .

$$a_{4,2^{\circ}\text{K}} = 3,915 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$c_{4,2^{\circ}\text{K}} = 3,853 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$c/a_{4,2^{\circ}\text{K}} = 0,984_1$$

Nous avons tracé sur les figures 14 et 15 les variations des paramètres et du volume de la maille en fonction de la température. La variation de volume est très faible à la transition. Le coefficient de dilatation est beaucoup plus important dans l'état paramagnétique que dans l'état "ferromagnétique".

b) Structure magnétique

L'étude par diffraction neutronique est actuellement en cours au C.E.N.G; à Grenoble.

4) En résumé le nitrure perowskite CuMn_3N présente une transition du premier ordre du type "ferromagnétique" $\rightleftharpoons$ paramagnétique accompagnée d'une distorsion quadratique de la maille cristalline avec un rapport c/a inférieur à 1 :

$$c/a_{4,2^{\circ}\text{K}} = 0,984_1.$$

II-B - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES PEROWSKITES MMn_3N (M : métal de transition T : Ni, Co, Fe)

II-B-1 - Préparation et propriétés physiques de NiMn_3N

Ce composé présente une transition du premier ordre à 266°K .

1) Préparation

Cette phase isomorphe de NiFe_3N étudiée par Goodenough et al. (64) est préparée par diffusion dans l'état solide selon la réaction :





Figure 1 - $N(T)$: variation de la densité de particules en fonction de la température

La réaction est très lente. La diffusion doit être conduite à basse température sous peine d'obtenir des phases lacunaires en azote.

2) Propriétés physiques

Le nitrure perovskite NiMn_3N est cubique à la température ambiante. L'analyse des raies de surstructure montre que le nickel est parfaitement ordonné en site 0 0 0 (87).

NiMn_3N ne présente pas de comportement ferromagnétique dans le domaine des températures comprises entre 4,2°K et 1000°K. La courbe de variation de la susceptibilité moléculaire χ_m en fonction de la température à champ faible $H = 600$ Oe révèle deux anomalies : vers 230°K on observe une légère remontée de la susceptibilité suivie d'un palier et d'une décroissance brutale à $\theta_T = 266 \pm 1^\circ\text{K}$.

NiMn_3N est antiferromagnétique à basse température. La courbe $\chi_m = f(T)$ déduite du moment magnétique mesuré dans un champ de 26,6 kOe est caractérisée par une augmentation brutale de la susceptibilité qui passe de $75 \cdot 10^{-4}$ à $96 \cdot 10^{-4}$ uemcgs à la température de transition. Au-dessus de cette température NiMn_3N devient paramagnétique (figure 16).

Au cours de l'élévation de la température, un important effet endothermique caractéristique d'une transition du premier ordre a été mise en évidence par analyse thermique différentielle. La transition est réversible avec une hystérèse de l'ordre de 5° pour une vitesse de chauffage de 1°/mn.

3) Evolution thermique des propriétés cristallographiques et magnétiques

a) Structure cristalline

NiMn_3N reste cubique dans tout le domaine de température

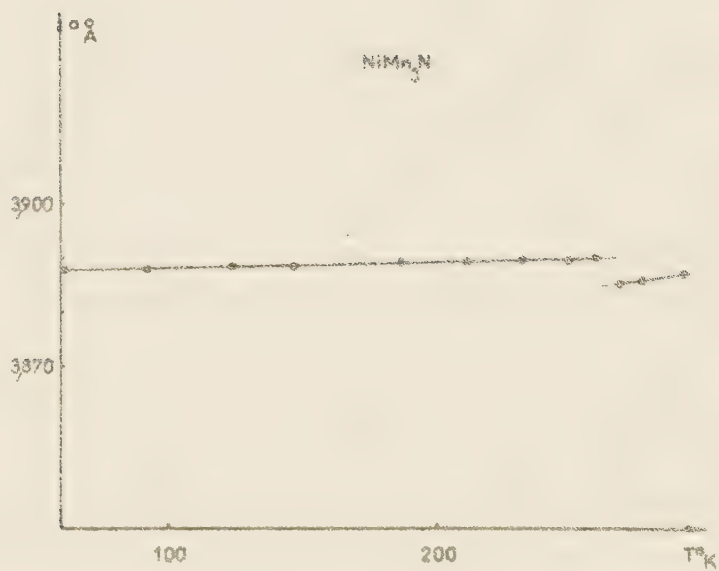


Figure 17 - NiMn_3N : variation du paramètre de la maille aux basses températures

étudié ($4,2^{\circ}\text{K}$ à 320°K). Le passage antiferro $\rightleftharpoons$ paramagnétique s'accompagne au chauffage d'une brutale contraction de la maille cubique $\Delta a = 4,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. (figure 17).

b) Structure magnétique

L'étude par diffraction neutronique a permis d'établir la structure antiferromagnétique triangulaire de NiMn_3N (104). Le nickel porte un moment nul et le moment magnétique porté par le manganèse est de $0,98 \pm 0,05 \mu_B$.

II-B-2 - Préparation et propriétés physiques de CoMn_3N

Il est pratiquement impossible de préparer une phase CoMn_3N stoechiométrique par les méthodes de préparation précédemment décrites. On obtient un mélange d'une phase du type perovskite et de nitrure hexagonal de type Mn_{2+x}N ($0 \leq x \leq 0,7$). La présence de cette phase semblerait indiquer au moins un désordre partiel du cobalt dans le réseau métallique. Notons qu'un autre type d'ordre intervient dans la phase $\text{Mn}_2\text{Co}_2\text{C}$ ou dans la maille cubique se succèdent des plans de Mn et de Co suivant la direction (100) en cote respectivement $z = 0$ et $z = 1/2$ (106).

II-B-3 - Préparation et propriétés physiques de FeMn_3N

Ce composé est ferromagnétique à la température ambiante

1) Préparation

Cette phase se prépare suivant la réaction :



2) Propriétés physiques

L'étude de ce nitrure par effet Mossbauer (110) a conduit à lui attribuer un désordre au moins partiel sinon total du fer dans le réseau métallique, à relier au fait que le fer et le manganèse sont des éléments voisins de la classification périodique.

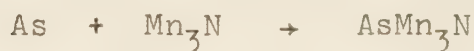
FeMn_3N est cubique à toute température avec un paramètre $a_{293^\circ\text{K}} = 3,845 \text{ \AA} \pm 0,001 \text{ \AA}$. Il présente un comportement ferromagnétique avec un moment à saturation $\sigma_{\infty} = 2,14 \pm 0,02 \mu_{\text{B}}/\text{mol}$. La température de Curie se situe à $578 \pm 2^\circ\text{K}$.

II-C - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES PHASES GeMn_3N - AsMn_3N

Ces deux composés sont caractérisés par une déformation de la maille cristalline.

1) Préparation

Ces deux phases se préparent selon la réaction :



Ces deux nitrures se décomposent facilement, aussi la température de recuit doit être constamment inférieure à 600°C .

2) Propriétés cristallographiques

La structure des nitrures GeMn_3N et AsMn_3N dérive de la structure de U_3Si . Ils sont isomorphes de AsCr_3N décrit récemment par Böller (105). (groupe d'espace : $\text{I } 4/m \text{ c m}$).

Cette structure peut être considérée comme le résultat d'une déformation de la structure perovskite. Les groupements octaédriques Mn_6N ont pivoté en sens alternés autour d'un axe quater-

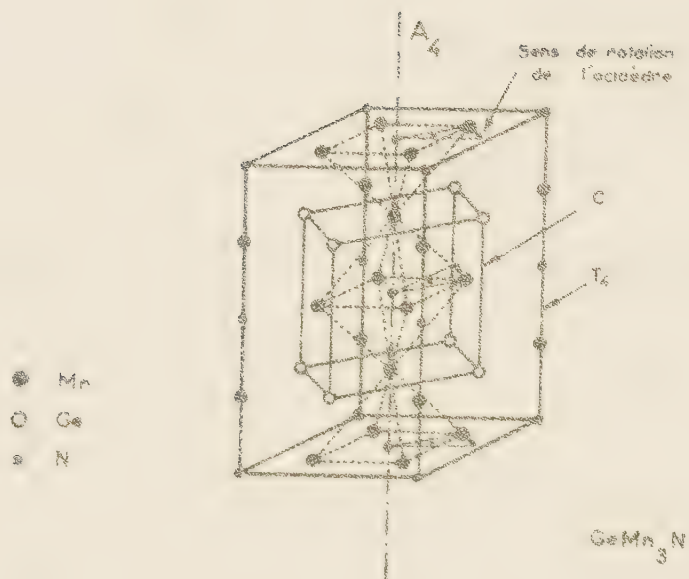


Figure 18 - Structure cristalline de $GeMn_3N$ à $293^\circ K$.
 Relation entre C et T_4

naire (figure 18). La nouvelle maille quadratique est quadruple de la maille simple déformée de paramètres :

$$a' = a/\sqrt{2} \qquad c' = c/2 \qquad (c' = a' + \epsilon)$$

$$\text{GeMn}_3\text{N} \quad \begin{cases} a'_{293^\circ\text{K}} = 3,835 \pm 0,001 \text{ \AA} \\ c'_{293^\circ\text{K}} = 4,067 \pm 0,001 \text{ \AA} \end{cases} \quad c'/a'_{293^\circ\text{K}} = 1.060$$

$$\text{AsMn}_3\text{N} \quad \begin{cases} a'_{293^\circ\text{K}} = 4,087 \pm 0,001 \text{ \AA} \\ c'_{293^\circ\text{K}} = 4,188 \pm 0,001 \text{ \AA} \end{cases} \quad c'/a'_{293^\circ\text{K}} = 1.024$$

3) Propriétés magnétiques

Ces deux phases ont un comportement "ferromagnétique" à basse température. L'aimantation décroît lentement jusque la température de Curie.

$$\theta_c \text{ GeMn}_3\text{N} \approx 473^\circ\text{K} \qquad \theta_c \text{ AsMn}_3\text{N} \approx 373^\circ\text{K}$$

Le tableau 5 résume les propriétés magnétiques et cristallographiques des phases MMn_3N .

Tableau 5

Caractéristiques des nitrures perowskites MMn_3N étudiés

	Structure magnétique	T °K transition	Structure cristallog.	$a_{293^\circ K}$
Cu	"ferromagnétique"	143	quadratique $c/a < 1$	$3,908 \text{ \AA}$
Zn	antiferro I et II *	I $\rightarrow$ II $140^\circ K$ II $\rightarrow$ para $190^\circ K$	cubique	$3,900 \text{ \AA}$
Ga	antiferromagnétique triangulaire (II)	298	cubique	$3,903 \text{ \AA}$ $3,886 \text{ \AA}$
Ge	"ferromagnétique"	$\theta_c = 473$	quadratique $c/a > 1$	($a_{293^\circ K} = 3,835 \text{ \AA}$) ($c_{293^\circ K} = 4,067 \text{ \AA}$
As	"ferromagnétique"	$\theta_c = 373$	quadratique $c/a > 1$	($a_{293^\circ K} = 4,087 \text{ \AA}$) ($c_{293^\circ K} = 4,188 \text{ \AA}$
Ni	antiferromagnétique triangulaire	266	cubique	$3,886 \text{ \AA}$
Co	-	-	-	-
Fe	ferromagnétique	$\theta_c = 578^\circ K$	cubique	$3,845 \text{ \AA}$
Mn	ferrimagnétique	$\theta_c = 756^\circ K$	cubique	$3,871 \text{ \AA}$

* antiferro I : maille magnétique quadratique $a\sqrt{2} \ a\sqrt{2} \ 2a$ antiferro II: maille magnétique cubique a, a, a : antiferro
triangulaire

C H A P I T R E I I I

EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DES NITRURES DU MANGANESE
DE TYPE PEROWSKITE DANS LES SOLUTIONS SOLIDES

INTRODUCTION

L'étude précédente des nitrures de manganèse de type perovskite a montré une grande variété de structures magnétiques et de transitions du premier ordre accompagnées de variations brutales de volume et parfois de déformation quadratique de la maille. Cette diversité peut être soulignée par le rappel des caractéristiques propres à la série homologue des carbures : la transition antiferro $\rightleftharpoons$ ferromagnétique de GaMn_3C (36)(37) transition quadratique $\rightleftharpoons$ cubique de ZnMn_3C (38)(55), transition "ferro" $\rightleftharpoons$ para de SnMn_3C (108).

Il était souhaitable d'étudier des solutions solides entre perovskites de manière à suivre l'évolution d'un type de transition à un autre et à dégager les paramètres responsables de ces modifications. La série des nitrures réunit plusieurs conditions particulièrement favorables à une telle étude systématique.

La première question qui se pose est : quels sont les paramètres essentiels qui déterminent les interactions magnétiques, en particulier la valeur du moment magnétique du manganèse en fonction des distances interatomiques et du nombre d'électrons mis en jeu par le métal non de transition. Le but de l'étude des solutions solides $\text{Mn}_4\text{N} - \text{MMn}_3\text{N}$ a été d'apporter une réponse à cette interrogation par une analyse de l'évolution des propriétés magnétiques du nitrure de manganèse ferrimagné-

tique sous l'effet de substitutions de divers éléments M. La connaissance du rôle du métal M et du rôle du métalloïde sur le moment du manganèse étudié antérieurement (1)(60) devait nous permettre de proposer un schéma qualitatif interprétant les principaux faits expérimentaux.

En second lieu, il était nécessaire de connaître non seulement l'évolution progressive des caractéristiques magnétiques d'une perowskite à l'autre, mais également de suivre l'évolution des déformations en fonction des paramètres cristallins et électroniques. En particulier nous avons cherché à déterminer l'origine de ces déformations qui pouvaient de prime abord soit refléter la symétrie de la structure magnétique puisque les déformations accompagnent des transitions magnétiques, soit correspondre à un effet du type Jahn Teller.

III-A - VARIATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DANS LES SOLUTIONS SOLIDES Mn_4N - MMn_3N

Généralités sur les phases mixtes $Mn_{1-x}M_xMn_3N$

Les solutions solides Mn_4N - MMn_3N présentent des domaines ferrimagnétiques très étendus. La substitution progressive de l'un des deux sous-réseaux de manganèse de Mn_4N par l'élément M, devait permettre par extrapolation le calcul du moment magnétique du manganèse dans une structure ferromagnétique hypothétique du composé MMn_3N . Nous pouvions ainsi déterminer l'influence du nombre d'électrons de valence du métal M sur le moment magnétique du manganèse II situé en $1/2 \ 1/2 \ 0$ en tenant compte de deux hypothèses qui devaient être contrôlées :

- 1) La substitution du manganèse I par le métal M est ordonnée.
- 2) Cette substitution a une influence sur le moment magnétique du manganèse II situé à $a\sqrt{2}/2$ et n'a guère d'effet sur le moment porté par le manganèse I situé à la distance a.

La première de ces deux hypothèses a été confirmée par l'étude par diffraction X de Mn_4N par Kuryama (107) et des nitrures MMn_3N par Barberon (87) ainsi que par l'étude magnétique de Bouchaud (1) ; la seconde a été vérifiée à la suite des travaux de diffraction neutronique de Takei et Shirane (66) et par les mesures magnétiques de Juza (60)(61) et Bouchaud (1).

III-A-1 - Caractéristiques physiques des solutions solides Mn_4N - MMn_3N (M : métal non de transition M : Ga, Zn, Cu)

1) $Mn_{1-x}Ga_xMn_3N$

a) Préparation

Les phases mixtes $Mn_{1-x}Ga_xMn_3N$ sont obtenues indifféremment

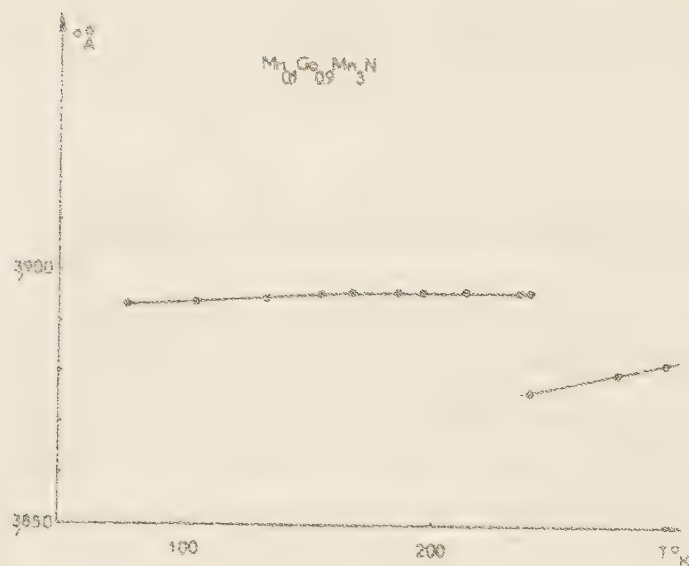


Figure 19 - $\text{Mn}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mn}_3\text{N}$: évolution du paramètre de la maille depuis les basses températures

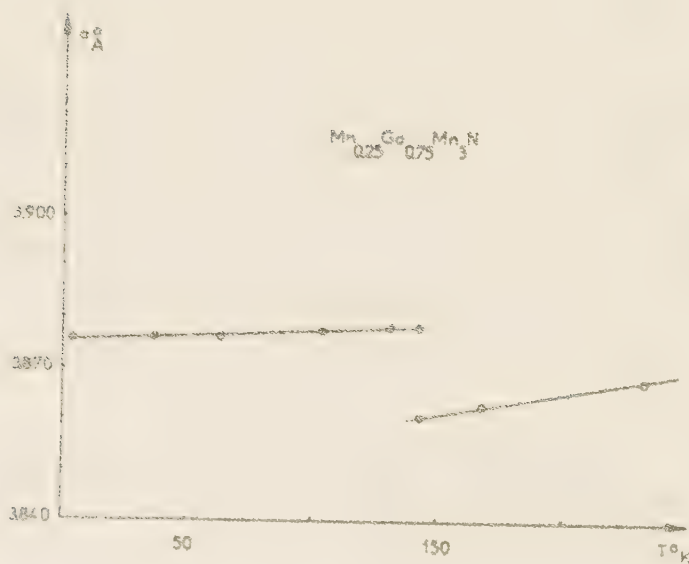


Figure 20 - $\text{Mn}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{Mn}_3\text{N}$: évolution du paramètre de la maille depuis les basses températures

par diffusion dans l'état solide soit de nitrure de manganèse, de manganèse et de gallium, soit de nitrures stoechiométriques GaMn_3N et Mn_4N .

b) Etude cristallographique

La solution solide $\text{GaMn}_3\text{N} - \text{Mn}_4\text{N}$ est continue. Les phases mixtes $\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$ sont du type perowskite. Le remplacement d'un atome de Mn par un atome de Ga augmente le paramètre de la maille cubique ; à 293°K il passe de façon monotone de 3,871 Å pour $x = 0$ à 3,903 Å pour $x = 1$. La température de transition θ_T de GaMn_3N décroît quand x décroît et devient inférieure à la température ambiante pour $x \leq 0,95$.

L'étude cristallographique depuis les basses températures montre que les phases $\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$ sont cubiques à toute température supérieure à 4,2°K. La variation relative du paramètre $\Delta a/a$ à la transition croît très légèrement lorsque x tend vers 1 (figures 19 et 20).

Dans le cas du nitrure $\text{Mn}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Mn}_3\text{N}$, on note dans la variation du paramètre a en fonction de la température en deçà de la transition antiferro $\rightleftharpoons$ paramagnétique un léger changement de pente à 170°K (figure 19).

c) Etude magnétique

Les phases $\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$ présentent une aimantation spontanée dans l'intervalle de composition s'étendant de $0 \leq x \leq 0,95$. La variation du point de Curie θ_c est une fonction décroissante de x . Les courbes de variation en fonction de x , de la température du point de Curie et du point de transition se rencontrent pour $x = 0,85$ et la transition se prolonge dans le domaine ferrimagnétique du type Mn_4N . Dans la région du diagramme comprise entre $x = 0,73$ et $x = 0,85$, le passage de la transition se traduit par une variation brutale

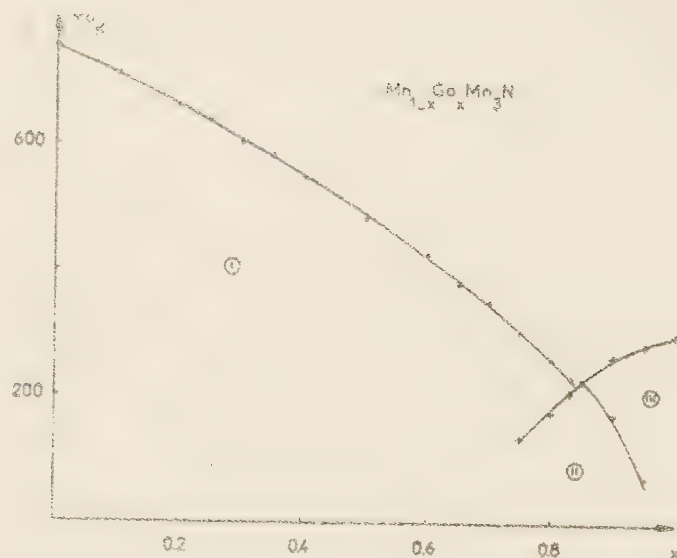


Figure 21 - $Mn_{1-x}Ga_xMn_3N$: évolution des températures de Curie et de transition en fonction de x

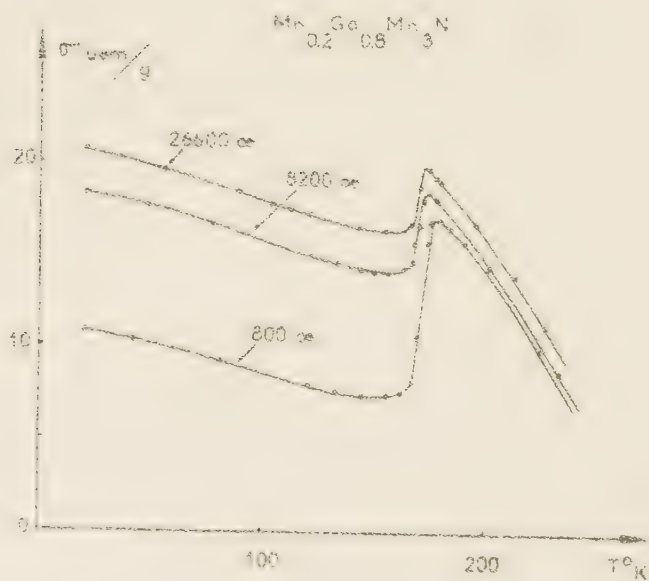


Figure 22 - $Mn_{0.2}Ga_{0.8}Mn_3N$: courbes de variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température à divers champs

de l'intensité d'aimantation. Nous avons ainsi délimité dans la solution solide $Mn_{1-x}Ga_xMn_3N$ trois domaines magnétiques distincts (figure 21) :

- Domaine I : structure ferrimagnétique dérivant de Mn_4N
 Domaine II : structure "ferromagnétique" caractérisée par une baisse d'aimantation en dessous de θ_T .
 Domaine III : structure antiferromagnétique triangulaire dérivant de $GaMn_3N$

Il s'ensuit qu'il existe cinq types de courbes thermomagnétiques correspondant respectivement aux passages :

Etat I	$\xrightarrow{\theta_C}$	paramagnétisme	$x = 0,20$
Etat II	$\xrightarrow{\theta_T}$	Etat I $\xrightarrow{\theta_C}$ paramagnétisme	$x = 0,80$ (fig.22)
Etat II	$\xrightarrow{\theta_T}$	paramagnétisme	$x = 0,87$
Etat II	$\xrightarrow{\theta_f}$	Etat III $\xrightarrow{\theta_T}$ paramagnétisme	$x = 0,90$
Etat III	$\xrightarrow{\theta_T}$	paramagnétisme	$x = 1,00$

L'analyse thermomagnétique met en évidence des points de compensation caractéristiques de structure ferrimagnétique présentant deux sous-réseaux dont l'aimantation est sensiblement de valeurs égales mais opposées, par exemple à 238°K pour $x = 0,30$.

L'analyse cristallographique depuis les très basses températures ayant seulement révélé un changement de pente de la courbe $a_g = f(T)$ à la température de transition θ_f , le passage de l'état II à l'état III s'effectue, semble-t-il, par une transition du deuxième ordre alors que les transitions Etat II $\nrightarrow$ Etat I et Etat III $\nrightarrow$ paramagnétisme sont indiscutablement du premier ordre.

La mesure du moment magnétique montre d'une manière évidente le caractère ordonné de la substitution (figure 23). En

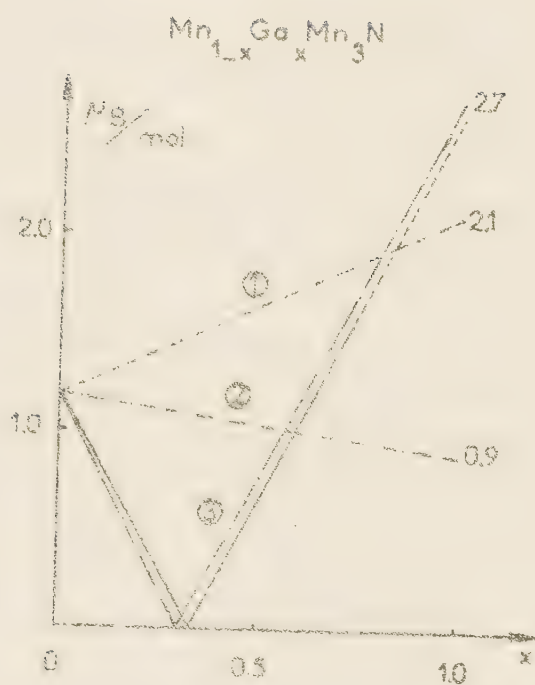


Figure 13 - $\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$: variation du moment extrapolé $\mu_{0\infty}$ en fonction de x

TABLEAU 6

Caractéristiques des phases mixtes $\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$

x	$a_{293^\circ\text{K}}$ Å	θ_c °K	θ_T °K	θ_F °K	Δa Å	$C_{300}^{\text{magn}}/\mu_B/\text{mole}$
0,00	3,871	756				1,17
0,10		711				0,83
0,20		661				
0,25	3,871	639				0,29
0,30		603				
0,35		583				0,05
0,40		549				0,28
0,50	3,872	481				0,72
0,60		427				1,03
0,65		381				
0,70		352				1,36
0,75	3,875	303	136		$17,5 \cdot 10^{-3}$	
0,80		259	174			
0,83	3,880	231	208			
0,85			225	225		
0,90	3,882		266	170	$18,10^{-3}$	
0,95	3,885		280	70		
1,00	3,903		298	-	$18,5 \cdot 10^{-3}$	

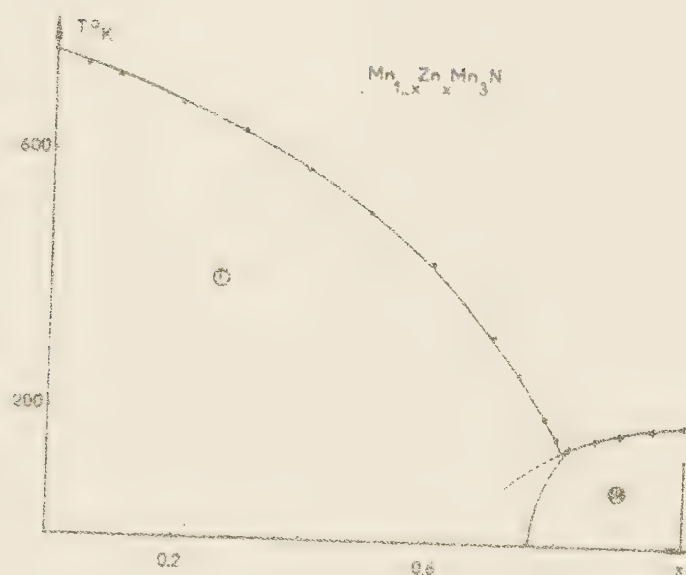


Figure 24 - $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_3\text{N}$: variation des températures de Curie et de transition en fonction de x

effet, une substitution portant sur le manganèse II de Mn_4N ferait croître le moment résultant du composé ferrimagnétique (1) tandis que la substitution sur le manganèse I ferait rapidement décroître le moment pour le faire croître après inversion du sens de la résultante des moments magnétiques (3). Par contre, la substitution désordonnée d'un atome de gallium à l'un des quatre atomes de manganèse abaisserait d'un quart la valeur du moment magnétique de Mn_4N au cours de la substitution (2). La courbe expérimentale s'écarte peu de la courbe théorique selon laquelle le gallium viendrait se substituer de façon ordonnée au manganèse K sans modifier sensiblement le moment de ses voisins manganèse I et II. L'extrapolation de la courbe de variation du moment $\sigma_{T=0, H=\infty}$ dans le domaine I ferrimagnétique conduit à affecter aux atomes de manganèse un moment magnétique de $0,87 \mu_B$ dans une structure ferromagnétique de $GaMn_3N$.

Nous avons rassemblé dans le tableau 6 les caractéristiques des phases mixtes $Mn_{1-x}Ga_xMn_3N$.

2) $Mn_{1-x}Zn_xMn_3N$

La solution solide est totale. Les phases mixtes $Mn_{1-x}Zn_xMn_3N$ sont du type perowskite, le paramètre de la maille cubique $a_{293^\circ K}$ varie de façon monotone de $3,871 \text{ \AA}$ pour $x = 0$ à $3,900 \text{ \AA}$ pour $x = 1,0$.

Les courbes de variation des températures de Curie et des températures de transition rappellent la solution solide précédente avec cependant les deux particularités suivantes (figures 24, 25, 26).

- La transition antiferro $\rightleftharpoons$ antiferromagnétique de $ZnMn_3N$ disparaît pour une très faible teneur en manganèse sur le site I.

- La température de transition du premier ordre antiferro $\rightleftharpoons$ paramagnétique de $ZnMn_3N$ décroît très rapidement entre $x = 0,82$

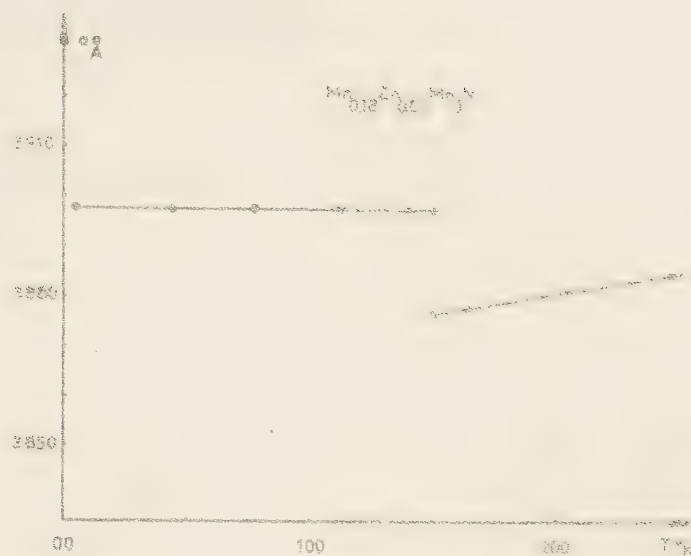
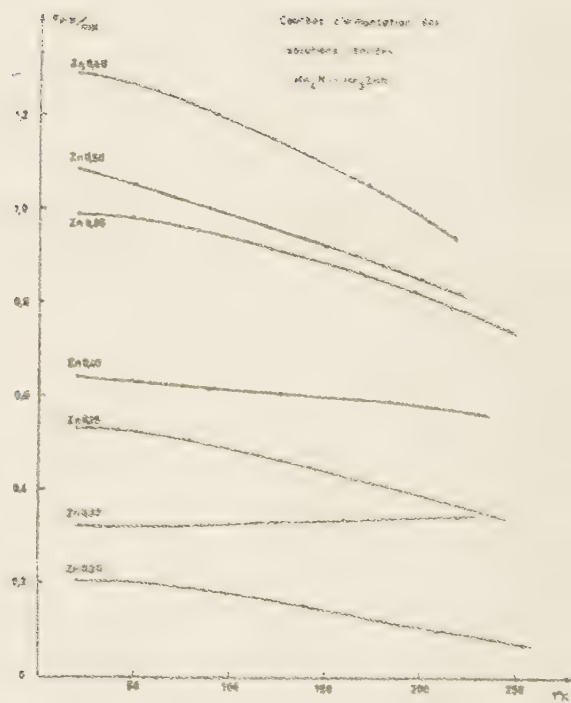
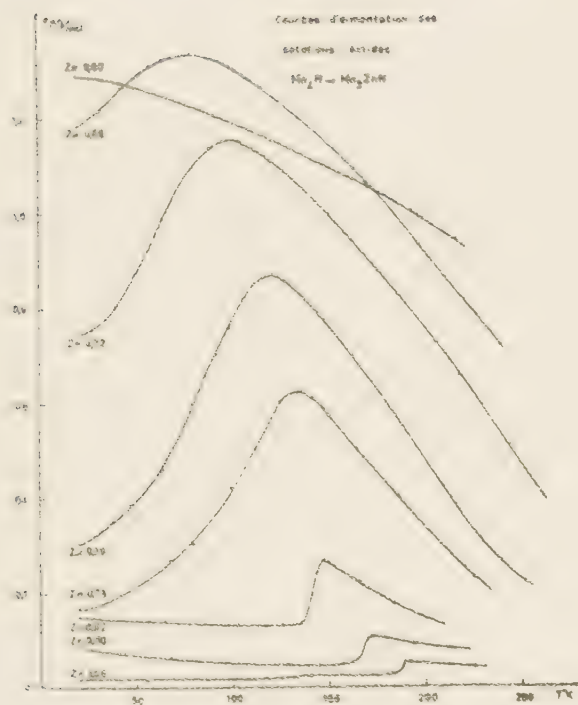


Figure 25 - $\text{Mn}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{Mn}_3\text{N}$: variation du paramètre A depuis les basses températures



Figure 26 - $\text{Mn}_{0.24}\text{Zn}_{0.76}\text{Mn}_3\text{N}$: variation du paramètre A depuis les basses températures



Figures 27 et 28 - $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_3\text{N}$: courbes de variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température pour diverses valeurs de x

TABLEAU 7

Caractéristiques des phases $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_3\text{N}$

x	$a_{293^\circ\text{K}}$	θ_c	θ_T	$C_{\infty} \quad \theta_B/\text{mole}$
0,0	3,871	756		1,17
0,05	3,871	733		0,98
0,10	3,871 ₅	717		0,70
0,20	3,872 ₅	677		0,26
0,30	3,873 ₅	637		0,18
0,40	3,875	577		0,64
0,50	3,877	511		1,10
0,60	3,880	433		-
0,70	3,883 ₅	319		-
0,74	3,885	263		-
0,78	3,886 ₅	197		-
0,80	3,887 ₅	167	4,2	-
0,82	3,888 ₅		153	-
0,86	3,890 ₅		165	-
0,90	3,891 ₅		173	-
0,95	3,896 ₀		182	-
1,00	3,900		190	-

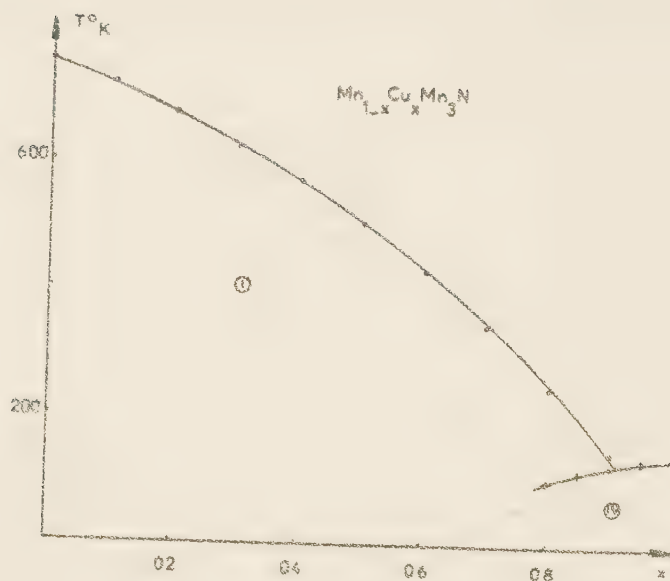


Figure 29 - $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_3\text{N}$: évolution des températures de Curie et de transition en fonction de x

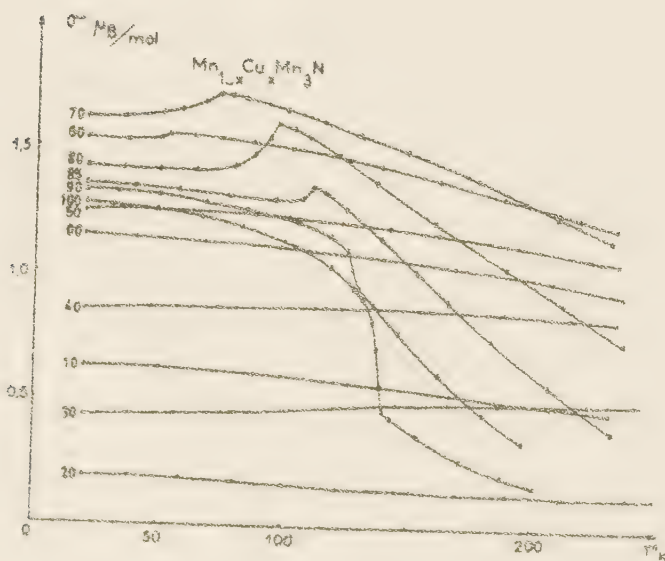


Figure 34 - $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_3\text{N}$: courbes de variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température pour diverses valeurs de x

et $x = 0,76$ délimitant ainsi un domaine intermédiaire, caractérisé par une remontée progressive de l'aimantation reliant le domaine antiferromagnétique (III) et le domaine ferrimagnétique (I).

Les courbes thermomagnétiques à champ fort $H_{\text{ext}} = 26,6$ kOe des phases $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_3\text{N}$ pour différentes valeurs de x ainsi que l'évolution du moment magnétique montrent que la substitution du zinc est ordonnée (figures 27, 28). en accord avec les résultats cristallographiques de Barberon (87). L'extrapolation dans le domaine ferrimagnétique de la droite $\sigma_{0\infty} = f(x)$ à $x = 1,0$ conduit à une valeur du moment du manganèse de $1,08 \mu_B$ dans la structure hypothétique ferromagnétique du nitrure ZnMn_3N . Nous avons rassemblé dans le tableau 7 les caractéristiques des phases $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_3\text{N}$.

3) $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_3\text{N}$

La solution solide est totale, les phases mixtes $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_3\text{N}$ sont du type perowskite. Le remplacement d'un atome de manganèse par un atome de cuivre augmente le paramètre de la maille ; $a_{293^\circ\text{K}}$ varie de façon monotone de $3,871 \text{ \AA}$ pour $x = 0,0$ à $3,908 \text{ \AA}$ pour $x = 1,0$. La variation de la température de Curie est une fonction décroissante de x tandis que la température de transition diminue avec le taux de substitution du manganèse par le cuivre (figure 29).

L'étude magnétique associée à l'étude cristallographique permet de séparer deux domaines magnétiques :

Domaine I : de symétrie cubique et de structure ferrimagnétique dérivant de Mn_4N .

Domaine IV : de symétrie quadratique et de structure magnétique complexe dérivant de celle de CuMn_3N . L'importance de la déformation quadratique diminue fortement lors de la substitution du cuivre par le manganèse (figures 30, 31, 32, 33).

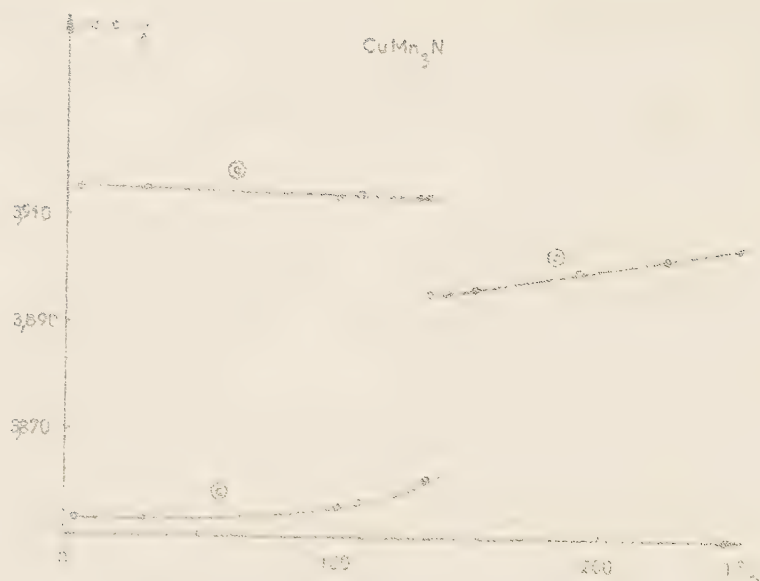


Figure 10 - CuMn_3N : évolution des paramètres depuis les basses températures

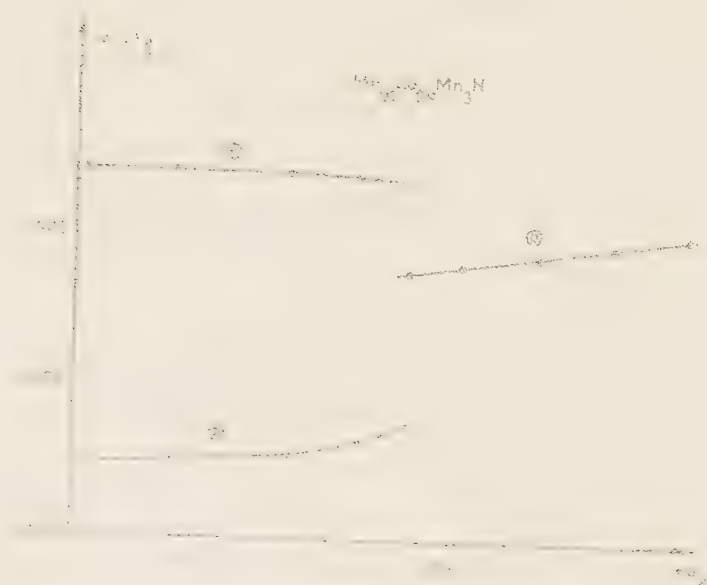


Figure 11 - $\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Mn}_3\text{N}$: évolution des paramètres depuis les basses températures

TABLEAU 8

Caractéristiques des phases $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_3\text{N}$

x	$a_{293^\circ\text{K}}$ Å	θ_c °K	θ_T °K	a_{500} Å	μ_B/mol
0,1	3,873	721			0,50
0,2	3,877	675			0,16
0,3	3,880	623			0,32
0,4	3,883	571			0,88
0,5	3,888	505			1,26
0,6	3,892	431			1,50
0,7	3,896	345			1,57
0,8	3,901	248	103		1,37
0,9	3,905	148	128		1,30
1,0	3,908		143		1,29

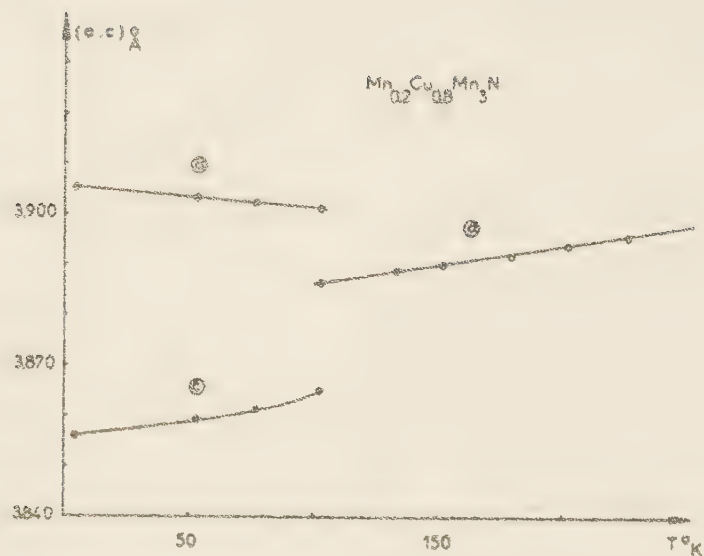


Figure 32 - $\text{Mn}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{Mn}_3\text{N}$: évolution des paramètres depuis les basses températures

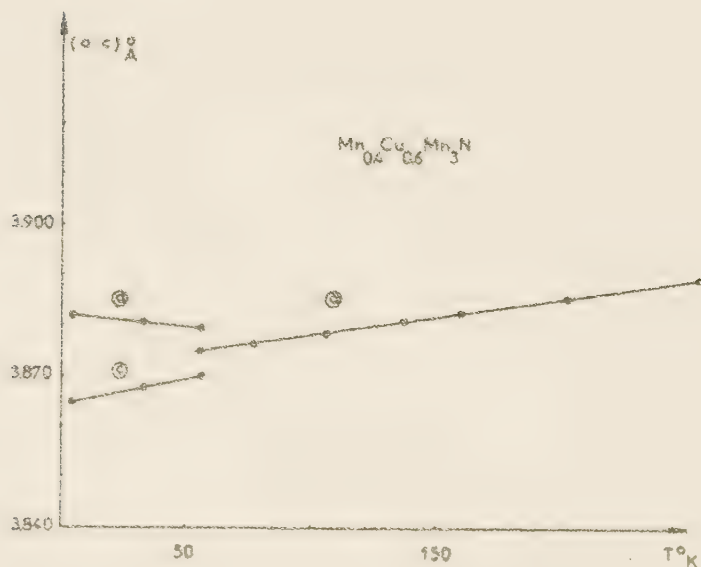


Figure 33 - $\text{Mn}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{Mn}_3\text{N}$: évolution des paramètres depuis les basses températures

Les courbes thermomagnétiques à champ fort montrent d'une part que le cuivre est ordonné en site 0 0 0 en accord avec les mesures cristallographiques par diffractométrie X (87) et d'autre part que le passage de l'état IV à l'état I s'accompagne d'une légère remontée d'aimantation (figure 34). Les transitions Etat IV $\rightleftharpoons$ paramagnétisme et Etat IV $\rightleftharpoons$ Etat I sont du premier ordre.

L'extrapolation de la courbe $\sigma_{\infty} = f(x)$ dans le domaine ferrimagnétique à partir de Mn_4N conduit pour $x = 1,0$ à un moment moyen de $1,26 \mu_B$ par manganèse dans la perovskite CuMn_3N de structure ferromagnétique hypothétique.

Nous avons rassemblé dans le tableau 8 les caractéristiques des phases $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_3\text{N}$.

III-A-2 - Caractéristiques physiques des solutions solides

$\text{Mn}_4\text{N} - \text{MMn}_3\text{N}$ (M : élément à caractère métalloïdique : Me : Ge, As)

1) $\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$

a) Préparation

La préparation des solutions solides diffère selon que la composition est comprise entre $0,0 \leq x \leq 0,7$ ou comprise entre $0,8 \leq x \leq 1,0$. Les dernières phases doivent être préparées à des températures nettement inférieures pour éviter d'obtenir des phases lacunaires en azote.

b) Etude cristallographique

La séparation en deux domaines de stabilité différente mise en évidence au cours des préparations correspond à deux régions du diagramme caractérisées par des types de structure cris-

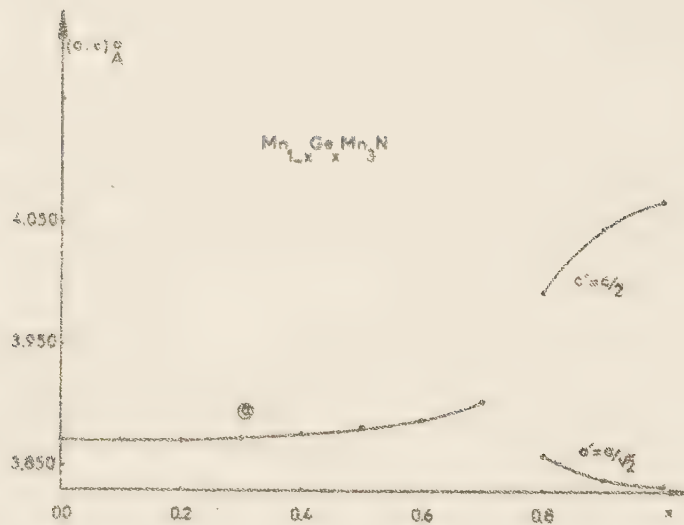


Figure 35 - $\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$: variation des paramètres en fonction de x à 293°K

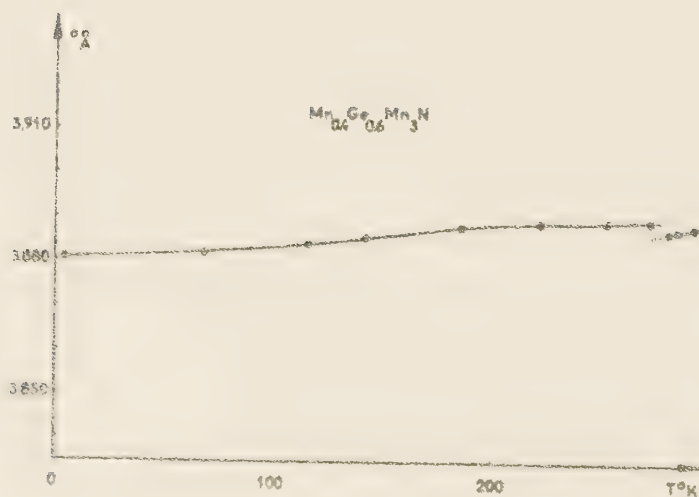


Figure 36 - $\text{Mn}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_3\text{N}$: variation du paramètre depuis les basses températures

TABLEAU 9

Caractéristiques des phases $\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$

x	$a_{293^\circ\text{K}}$ Å	θ_c °K	θ_T °K	θ_{T_2} °K	$\sigma_{\text{co}}^{\text{H}_2}/\text{mol}$
0,0	3,871 ₀	756			1,17
0,1	3,871 ₀	691			0,90
0,2	3,871 ₀	623			0,65
0,3	3,872 ₅	557			0,41
0,4	3,876 ₇	485	73		0,15
0,5	3,881 ₈	421	193		(0,11 (I)) 0,07 (III)
0,6	3,887 ₈	343	293		-
0,7	3,903 ₂			265	-
0,8	($a' = a\sqrt{2} = 3,859_0$) ($c' = c/2 = 3,992_6$)				-
0,9	($a' = 3,840_0$) ($c' = 4,045_1$)				-
1,0	($a' = 3,835_0$) ($c' = 4,067_0$)				-

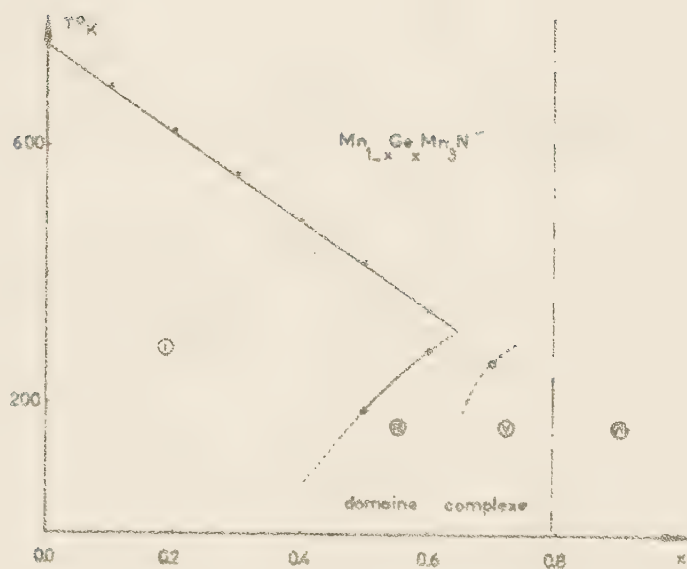


Figure 37 - $\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$: évolution des températures de Curie et de transition en fonction de x

talline séparées par une étroite lacune de miscibilité pour $0,7 < x < 0,8$. Pour les compositions $0,0 \leq x \leq 0,7$ se forment des phases de type perovskite dont le paramètre $a_{293^\circ\text{K}}$ varie de façon monotone avec x ; pour les compositions $0,8 \leq x \leq 1,0$ les phases obtenues dérivent du type structural U_3Si (fig.35). L'étude cristallographique depuis les basses températures révèle l'existence, dans la phase $\text{Mn}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}\text{Mn}_3\text{N}$, d'une structure cristalline quadratique avec un rapport $c/a > 1$ en-dessous de $\theta_{T_2} = 264^\circ\text{K}$; au-dessus de cette température la phase étudiée est cubique. La phase $\text{Mn}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{Mn}_3\text{N}$ est cubique à toute température supérieure à $4,2^\circ\text{K}$ (figure 36).

c) Etude magnétique

De même que dans les solutions solides précédentes, l'analyse thermomagnétique dans la région du type perovskite révèle l'existence de transitions du premier ordre dont l'effet se prolonge dans le domaine ferrimagnétique. Nous mettons en évidence trois domaines magnétiques (figure 37) :

Domaine I : structure ferrimagnétique du type Mn_4N

Domaine III : structure antiferromagnétique vraisemblablement triangulaire analogue à GaMn_3N

Domaine V : structure "ferromagnétique" de symétrie cristalline quadratique avec un rapport $c/a > 1$.

Dans les phases de composition $0,8 \leq x \leq 1,0$, on observe un comportement magnétique du type GeMn_3N avec une intensité d'aimantation décroissante pour x variant de 1,0 à 0,8.

Les courbes thermomagnétiques à champ fort mettent en évidence le caractère ordonné de la substitution du manganèse I par le germanium et les mesures de moments à saturation σ_∞ permettent par extrapolation d'obtenir un moment magnétique moyen de $0,44 \mu_B$ par manganèse dans la structure hypothétique ferromagnétique de GeMn_3N .

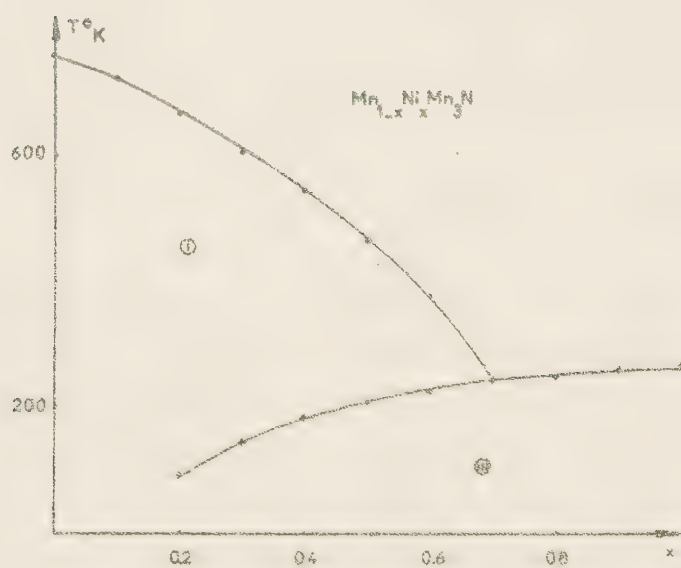


Figure 38 - $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_3\text{N}$: évolution des températures de Curie et de transition en fonction de x



Figure 39 - NiMn_3N : variation du paramètre de la maille depuis les basses températures

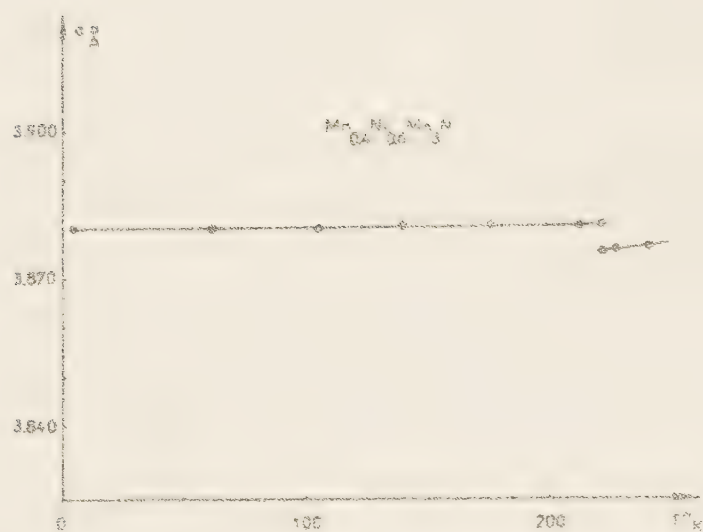


Figure 41 - $\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_3\text{N}$: variation du paramètre de la maille depuis les basses températures

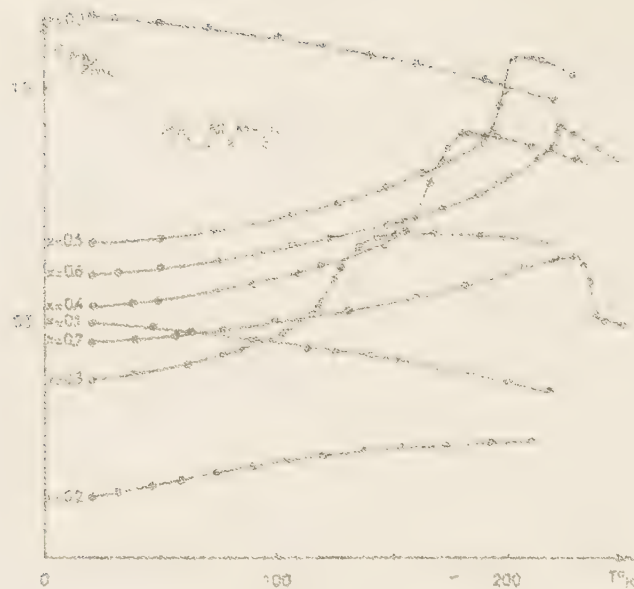


Figure 42 - $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_3\text{N}$: courbes de variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température pour diverses valeurs de x



Figure 43 - $\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Mn}_3\text{N}$: courbes de variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température pour diverses valeurs de x

Nous avons rassemblé dans le tableau 9 les caractéristiques des phases $\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$.

2) $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_3\text{N}$

a) Etude cristallographique

La solution solide est totale, les phases mixtes $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_3\text{N}$ sont du type perowskite ; à la température ambiante, le paramètre de la maille cubique a est une fonction linéaire de x et varie de $3,871 \text{ \AA}$ pour $x = 0,0$ à $3,886 \text{ \AA}$ pour $x = 1,0$. Cette dernière valeur est supérieure aux paramètres de Mn_4N ($3,871 \text{ \AA}$) et Ni_4N ($3,72 \text{ \AA}$) mis en évidence par Terao (109) par diffraction électronique. L'étude cristallographique depuis les basses températures révèle que ces phases sont cubiques à toute température supérieure à $4,2^\circ\text{K}$. On observe sur un très large domaine de composition une transition du premier ordre caractérisée, la température croissant, par une contraction Δa du paramètre (figure 38).

b) Etude magnétique

Le comportement magnétique de la solution solide $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_3\text{N}$ est tout à fait comparable à celui des solutions solides précédentes faisant intervenir les métaux Ga, Zn, Cu. Le point de Curie décroît avec x et la transition magnétique de NiMn_3N se prolonge très loin dans la solution solide limitant vers les basses températures le domaine ferrimagnétique (figures 38 à 41). Nous observons ainsi deux domaines magnétiques :

Domaine I : structure ferromagnétique dérivant de Mn_4N

Domaine III : structure magnétique dérivant de NiMn_3N .

Nous avons tracé les courbes de variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température à champ fort :

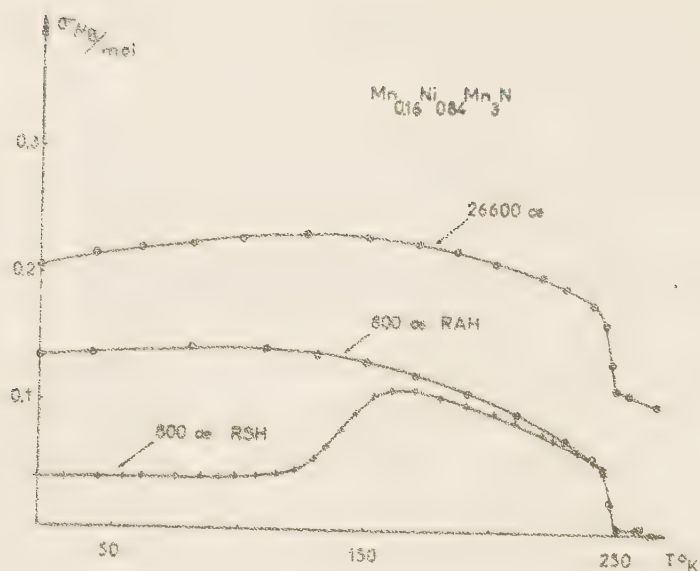


Figure 44 - $Mn_{0.16}Ni_{0.84}Mn_3N$: courbe de variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température à divers champs

RAH : refroidissement avec champ

RSH : refroidissement sans champ

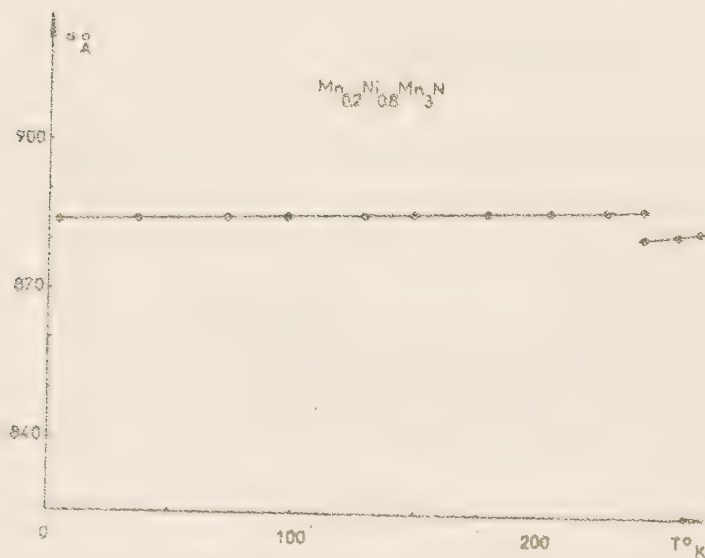


Figure 40 - $Mn_{0.2}Ni_{0.8}Mn_3N$: variation du paramètre de la maille depuis les basses températures

TABLEAU 10

Caractéristiques des phases $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Mn}_3\text{N}$

x	$a_{293^\circ\text{K}}$ Å	θ_c °K	θ_t °K	σ_{00} μ_B/mol
0,0	3,871 ₀	756		1,17 (I)
0,1	3,872 ₀	721		0,50 (I)
0,2	3,874 ₀	665	93	0,12 (I)
0,3	3,874 ₇	605	145	(0,73 (I) 0,44 (III)
0,4	3,876 ₀	545	185	(1,18 (I) 0,60 (III)
0,5	3,878 ₀	463	207	(1,46 (I) 0,70 (III)
0,6	3,879 ₅	377	224	0,66 (III)
0,7	3,881 ₀		243	0,52 (III)
0,8	3,883 ₀		249	-
0,9	3,884 ₂		259	-
1,0	3,886 ₀		266	-

$H_{\text{ext}} = 26,6$ kOe pour diverses valeurs de x (figures 42,43,44). Le réseau de courbes obtenues montre les variations brutales de l'intensité d'aimantation aux passages Etat III $\rightleftharpoons$ paramagnétisme et Etat III $\rightleftharpoons$ Etat I. La courbe de variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température à champ faible est différente selon que l'échantillon a été refroidi en dehors ou dans le champ (figure 44). Ce comportement est vraisemblablement lié à une certaine anisotropie. Les transitions magnétiques aux passages de l'état III à l'état I d'une part et de l'état III au paramagnétisme d'autre part sont du premier ordre. La variation des moments extrapolés $\sigma_{0\infty}$ dans le domaine ferrimagnétique conduit à un moment de $5,30 \mu_B$ par mole pour le nitrure " NiMn_3N ". Nous avons rassemblé dans le tableau 10 les caractéristiques des phases $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_3\text{N}$.

2) $\text{Mn}_{4-x}\text{Co}_x\text{N}$

a) Préparation

Nous avons synthétisé par les méthodes de préparation décrites précédemment des phases du type perowskites pures pour $0,0 \leq x \leq 0,7$. Au-delà de cette composition, il se forme deux phases : une phase du type perowskite et une phase dérivant du nitrure de manganèse hexagonal Mn_2N .

b) Etude cristallographique

Les phases $\text{Mn}_{4-x}\text{Co}_x\text{N}$ ($0,0 \leq x \leq 0,7$) sont cubiques ; il semble que le cobalt ne soit pas entièrement ordonné en site 0 0 0. La courbe de variation du paramètre en fonction de x présente un minimum légèrement marqué pour $x = 0,4$ (figure 45). La variation des distances interatomiques est très faible par rapport à Mn_4N .

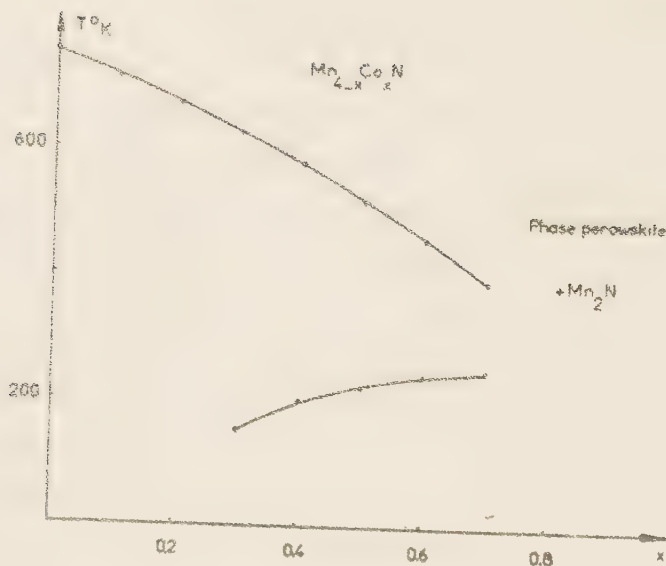


Figure 46 - $\text{Mn}_{4-x}\text{Co}_x\text{N}$: évolution des températures de Curie et de transition en fonction de x

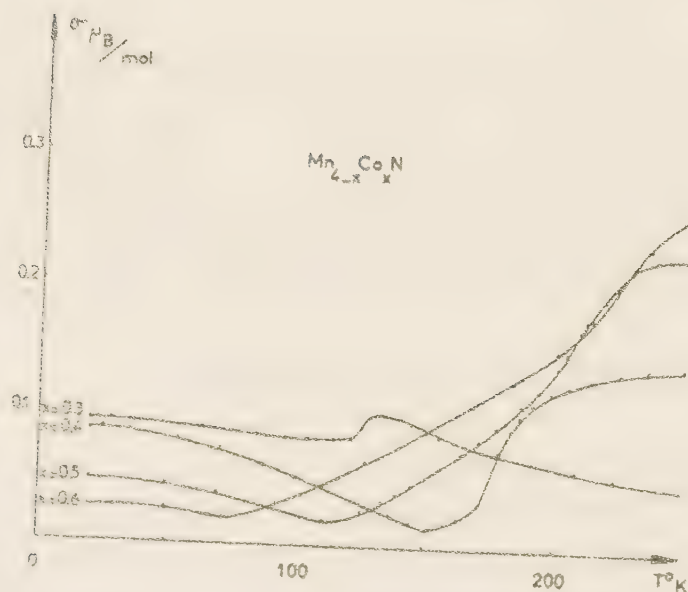


Figure 47 - $\text{Mn}_{4-x}\text{Co}_x\text{N}$: courbes de variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température pour diverses valeurs de x

TABLEAU 11

Caractéristiques des phases $\text{Mn}_{4-x}\text{Co}_x\text{N}$

x	$a_{293^\circ\text{K}}$ Å	θ_c °K	θ_T °K	c_{0m} μ_B/mol
0,0	3,871 ₀	756		1,17
0,1	3,869 ₀	713		0,76
0,2	3,866 ₇	673		0,36
0,3	3,864 ₄	627	153	0,09
0,4	3,863 ₃	579	199	0,08
0,5	3,864 ₃	519	220	0,05
0,6	3,866 ₇	459	241	0,03
0,7	3,868 ₀	393	249	
0,8	-	-	-	
0,9	-	-	-	
1,0	-	-	-	

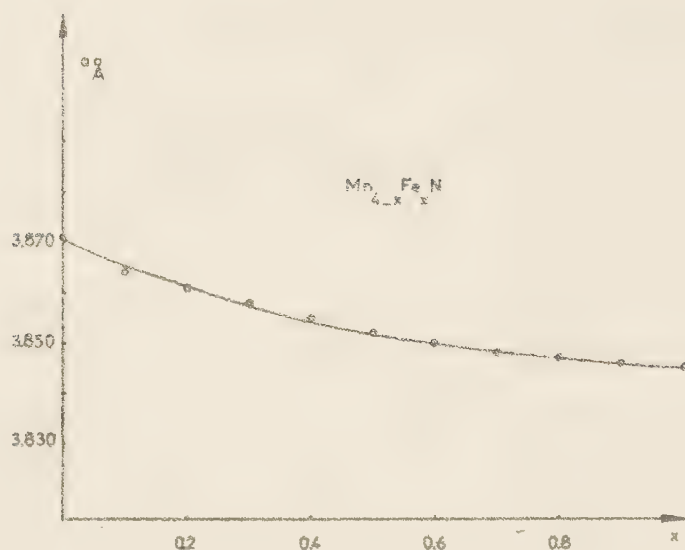


Figure 48 - $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{N}$: évolution du paramètre de la maille cubique en fonction de x à la température ambiante (293°K)

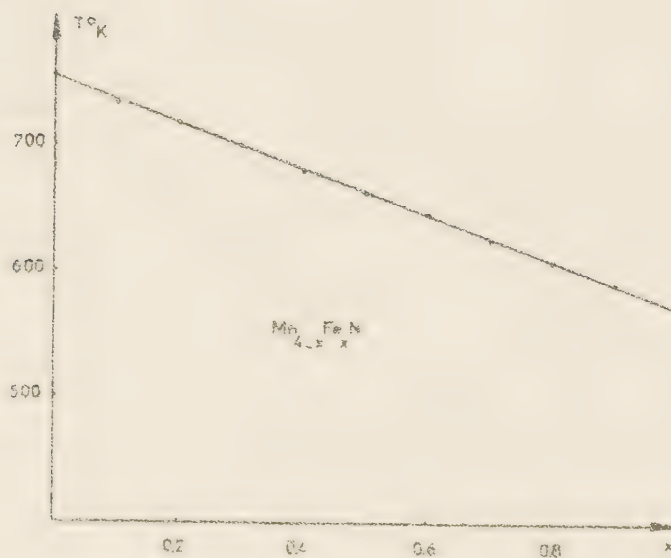


Figure 49 - $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{N}$: variation de la température de Curie en fonction de x

c) Etude magnétique

L'analyse thermomagnétique révèle pour $x \leq 0,7$ un diagramme analogue à ceux déjà observés avec deux domaines magnétiques séparés par une transition vraisemblablement du premier ordre (figure 46). Les courbes thermomagnétiques à champ fort sont singulières (figure 47) et d'interprétation difficile du fait de l'existence probable d'un moment magnétique porté par le cobalt et d'un ordre partiel de ce métal dans le réseau métallique.

Nous avons rassemblé dans le tableau 11 les caractéristiques des phases $\text{Mn}_{4-x}\text{Co}_x\text{N}$.

3) $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{N}$ ($0,0 < x < 1,0$)

La solution solide est totale. La variation du paramètre de la maille cubique est monotone en fonction de x (figure 48). Il est remarquable de constater que le paramètre a de la phase Mn_3FeN se place exactement sur la droite reliant les paramètres de Mn_4N et Fe_4N . Ceci laisse penser que la solution solide pourrait être totalement désordonnée.

Le comportement magnétique des phases $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{N}$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) est totalement différent de celui des solutions solides précédentes.

- Il n'existe qu'un seul domaine "ferromagnétique" dont la température de Curie diminue linéairement avec x (figure 49).

- Le moment extrapolé $\sigma_{0\infty}$ croît linéairement en fonction de x , de $1,17 \mu_B$ pour Mn_4N à $2,14 \mu_B$ pour Mn_3FeN (figure 50).

Ce comportement magnétique particulier des phases $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{N}$ est sans doute lié au caractère désordonné de la substitution du fer en accord avec les résultats cristallographiques.

Nous avons rassemblé dans le tableau 12 les caractéris-

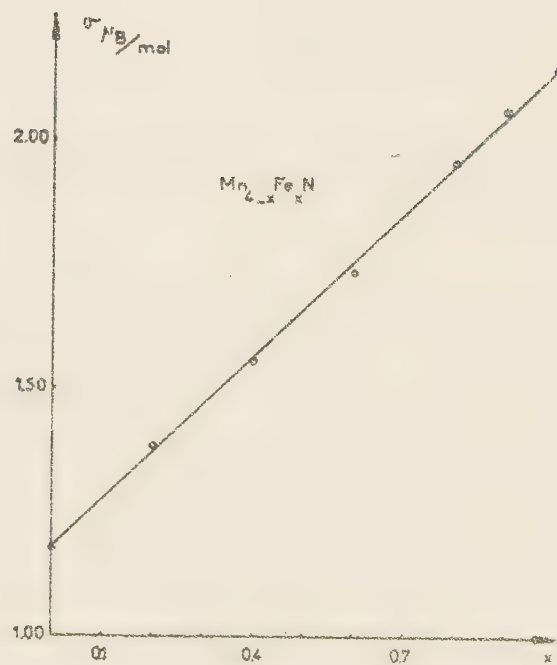


Figure 50 - $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{N}$: variation du moment extrapolé σ_0^{∞} en fonction de x

TABLEAU 12

Caractéristiques des phases $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{N}$

x	$a_{293^\circ\text{K}}$ Å	θ °K	σ_{00} μ_B/mol
0,0	3,871	756	1,17
0,1	3,864	733	
0,2	3,861	717	1,38
0,3	3,858	699	
0,4	3,855	679	1,55
0,5	3,852	662	
0,6	3,850	645	1,74
0,7	3,848	624	
0,8	3,847	607	1,95
0,9	3,846	590	2,06
1,0	3,845	573	2,15

tiques des phases $\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{N}$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$).

Ainsi lorsque l'on substitue successivement le manganèse par du nickel, du cobalt et du fer, on assiste à une progression systématique du désordre de l'élément de transition dans le réseau métallique :

Ni : complètement ordonné

Co : désordre partiel

Fe : désordre vraisemblablement total

Les essais de substitution du manganèse I par le chrome se sont révélés infructueux du fait, semble-t-il, de la stabilité des nitrures de chrome.

III-B - EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DANS LES SOLUTIONS SOLIDES $M_{1-x}M'_xMn_3N$

Généralités

La diversité des transitions magnétiques observées dans les nitrures perowskites du manganèse MMn_3N suivant les caractéristiques de l'élément M nous a conduit à suivre l'évolution des propriétés physiques dans les solutions solides faisant intervenir soit des éléments de même nature (métal non de transition, élément à caractère métalloïdique, élément de transition), soit des éléments de nature différente.

Deux aspects ont retenu notre attention :

a) l'influence du facteur électronique sur la structure et les transitions magnétiques.

b) l'origine et l'évolution des divers modes de déformations quadratiques observées en particulier lors de l'introduction d'un élément à caractère métalloïdique (Ge-As).

Nous exposerons les résultats obtenus selon le plan suivant :

I - Solutions solides $M_{1-x}M'_xMn_3N$ faisant intervenir deux éléments M et M' de même caractère électronique.

1) M et M' sont des métaux non de transition : Ga, Zn, Cu : M

a) $Zn_{1-x}Ga_xMn_3N$

b) $Cu_{1-x}Zn_xMn_3N$

c) $Cu_{1-x}Ga_xMn_3N$

2) M et M' sont des éléments à caractère métalloïdique : Ge, As : Me

$Ge_{1-x}As_xMn_3N$

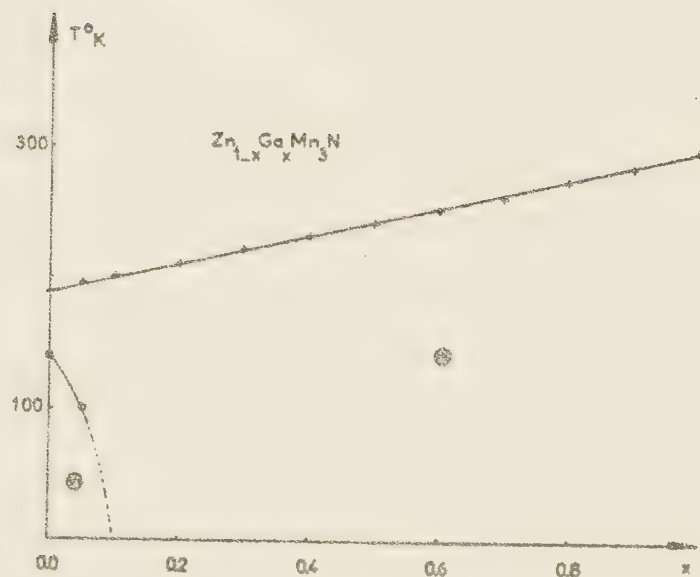


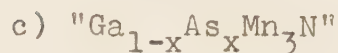
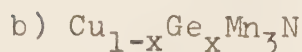
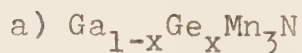
Figure 51 - $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$: variation des températures de transition en fonction de x

3) M et M' sont des métaux de transition : Ni, Co : T

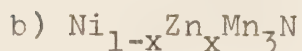
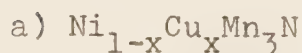


II - Solutions solides faisant intervenir deux éléments M et M' de caractère électronique différent

1) M : métal non de transition : M ; M' : élément à caractère métalloïdique : Me



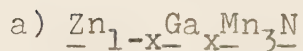
2) M : métal de transition : T ; M' : métal non de transition : M



III-B-1 - Solutions solides $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{Mn}_3\text{N}$ faisant intervenir deux éléments de même caractère électronique

1) M et M' sont des métaux non de transition :

M = Ga, Zn, Cu



La solution solide est continue, du type perovskite ; à la température ambiante le paramètre décroît linéairement de 3,900 Å pour $x = 0,0$ à 3,886 Å pour $x = 1,0$.

La température de transition du premier ordre entre les deux états antiferromagnétiques de ZnMn_3N décroît très rapidement quand x augmente. Hormis le faible domaine de symétrie magnétique quadratique ($0,0 \leq x < 0,1$) ces phases ont une structure antiferromagnétique triangulaire.

TABLEAU 13

Caractéristiques des phases $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$

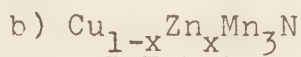
x	$a_{293^\circ\text{K}}$ Å	θ_{T_1} °K	θ_{T_2} °K	Δa Å
0,0	3,900	190	140	$19,5 \cdot 10^{-3}$
0,05	3,899 ₅	196	100	$19,5 \cdot 10^{-3}$
0,1	3,898 ₅	201	—	—
0,2	3,897 ₀	211	—	—
0,3	3,895 ₇	221	—	—
0,4	3,894 ₂	232	—	—
0,5	3,893 ₀	241	—	$18,5 \cdot 10^{-3}$
0,6	3,891 ₅	251	—	—
0,7	3,890 ₀	261	—	—
0,8	3,888 ₇	273	—	—
0,9	3,887 ₀	284	—	—
1,0	(3,903 ₀ 3,886 ₀)	298	—	$18 \cdot 10^{-3}$



Figure 1 - $\text{Cu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_3\text{N}$: Evolution des températures de transition en fonction de x .

La température de transition antiferro $\nrightarrow$ paramagnétique croît linéairement en fonction de x (figure 51) ; la variation de paramètre Δa à la transition est pratiquement constante.

Nous avons rassemblé dans le tableau 13 les caractéristiques des phases $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$.



- Etude cristallographique

La solution solide est totale. A la température ordinaire le type perowskite existe quelque soit x . La substitution d'un atome de cuivre par un atome de zinc fait diminuer le paramètre. A 293°K il varie de façon monotone de 3,908 Å pour $x = 0,0$ à 3,900 Å pour $x = 1,0$.

L'étude de l'évolution des paramètres cristallins à basse température a permis de délimiter trois domaines cristallographiques distincts à 4,2°K.

- $0,0 \leq x \leq 0,3$: structure quadratique du type CuMn_3N . Le rapport c/a des phases étudiées varie très faiblement lors de la substitution du cuivre par le zinc. La variation du volume à la transition reste très faible dans tout ce domaine (figures 52,53).

- $0,4 < x \leq 0,90$: structure cubique, la variation de volume à la transition reste sensiblement constante $\Delta a \approx 18.10^{-3}$ Å (figure 55). Pour les phases de composition $0,3 < x \leq 0,4$, on observe en fonction de la température le passage de l'état quadratique à l'état cubique suivi de la transition du premier ordre cubique $\nrightarrow$ cubique (figure 54).

- $0,90 < x \leq 1,00$: dans ce domaine de composition, le comportement est analogue à celui de ZnMn_3N . La température de transition entre les deux états antiferromagnétiques décroît très rapidement avec la teneur en cuivre.

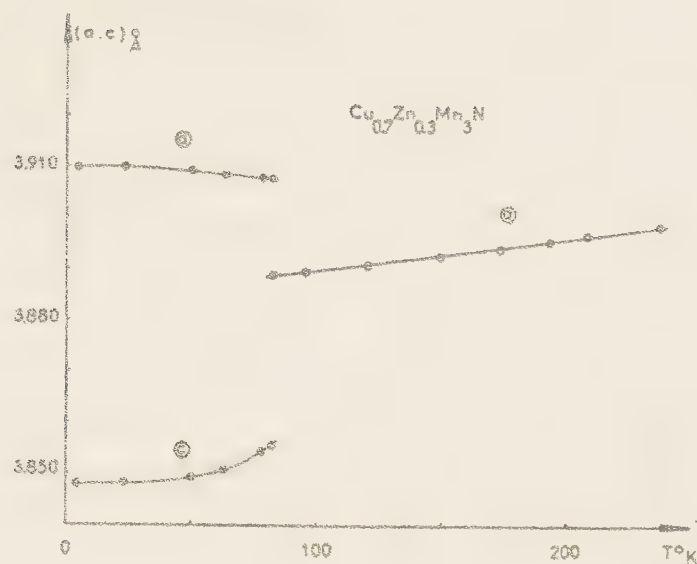


Figure 52 - $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Mn}_3\text{N}$: évolution des paramètres de la maille aux basses températures

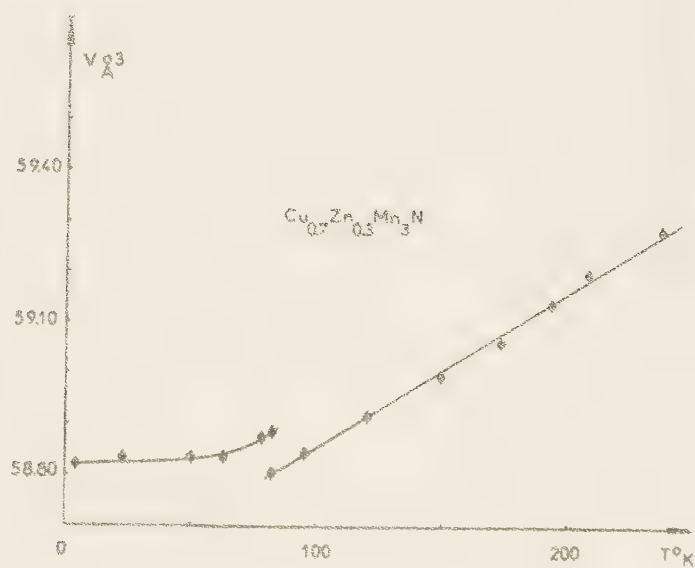


Figure 53 - $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Mn}_3\text{N}$: évolution du volume de la maille aux basses températures

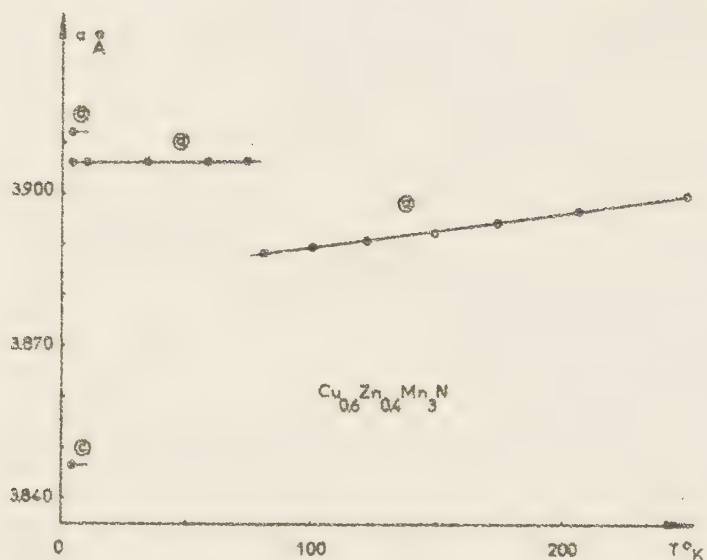


Figure 54 - $\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_3\text{N}$: variation des paramètres de la maille en fonction de la température

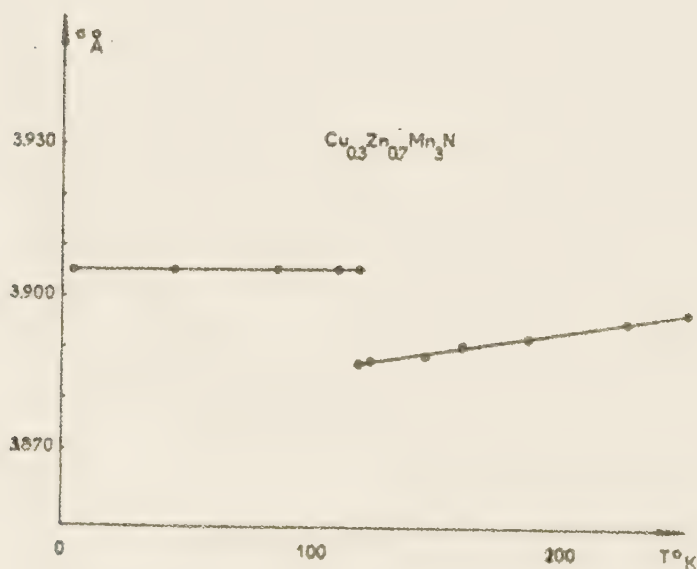


Figure 55 - $\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Mn}_3\text{N}$: variation du paramètre de la maille en fonction de la température

TABLEAU 14

Caractéristiques des phases $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_3\text{N}$

x	$a_{293^\circ\text{K}}$ Å	θT_1 °K	θT_2 °K	θT_3 °K	$\sigma_{20^\circ\text{K}, \infty}$ μ_B / mole
0,0	3,908	143			1,26
0,1	3,906	125			1,09
0,2	3,905	104			1,01
0,3	3,904	79			0,73
0,4	3,903	-	77		0,42
0,5	3,902		87		0,23
0,6	3,901		100		0,16
0,7	3,900 ₅		118		-
0,8	3,900		137		-
0,9	3,900		162		-
0,95	3,900		177	112	-
1,00	3,900		190	140	-

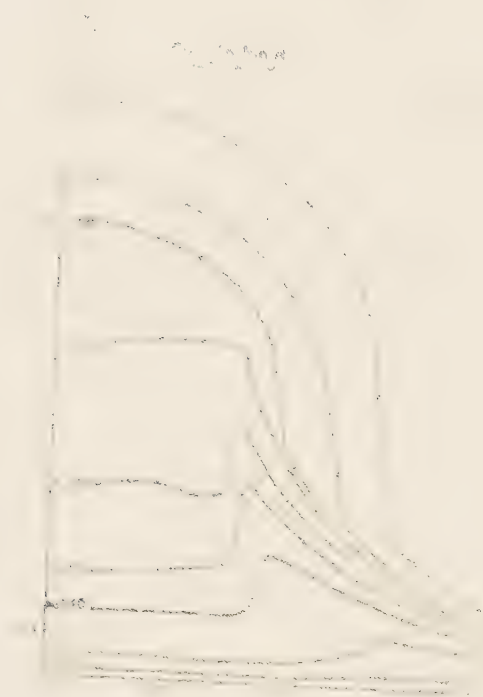


Figure 57 - $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$: courbes de variation de l'induction en fonction de H pour diverses valeurs de x

- Etude magnétique :

L'étude magnétique confirme les résultats de l'analyse cristallographique et associe aux domaines délimités ci-dessus trois domaines magnétiques distincts (figure 56).

Domaine IV : structure "ferromagnétique" complexe dérivée de celle de CuMn_3N

Domaine III : structure antiferromagnétique triangulaire

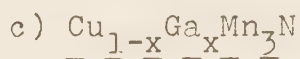
Domaine VI : structure antiferromagnétique quadratique.

Nous avons tracé les courbes de variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température obtenue sous un champ extérieur de 26,6 kOe pour diverses valeurs de x. Ce réseau de courbes suscite deux remarques (figure 57) :

- l'intensité d'aimantation augmente régulièrement dans le domaine de composition $1,0 \geq x \geq 0,6$ sans faire apparaître une distinction nette entre le domaine quadratique (coté CuMn_3N) et le domaine cubique (coté ZnMn_3N).

- le domaine antiferromagnétique quadratique de ZnMn_3N se ferme pour une faible substitution du zinc par le cuivre.

Nous avons rassemblé dans le tableau 14 les caractéristiques des phases $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_3\text{N}$.



La solution solide est totale. Les phases mixtes $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$ sont du type perowskite. Le paramètre $a_{293^\circ\text{K}}$ de la maille varie de façon monotone en fonction de x.

L'étude thermomagnétique associée à l'étude cristallographique depuis les basses températures a permis de délimiter deux domaines magnétiques distincts (figure 58) :

- Pour $0,0 \leq x < 0,3$ à 4,2°K : la structure est quadratique

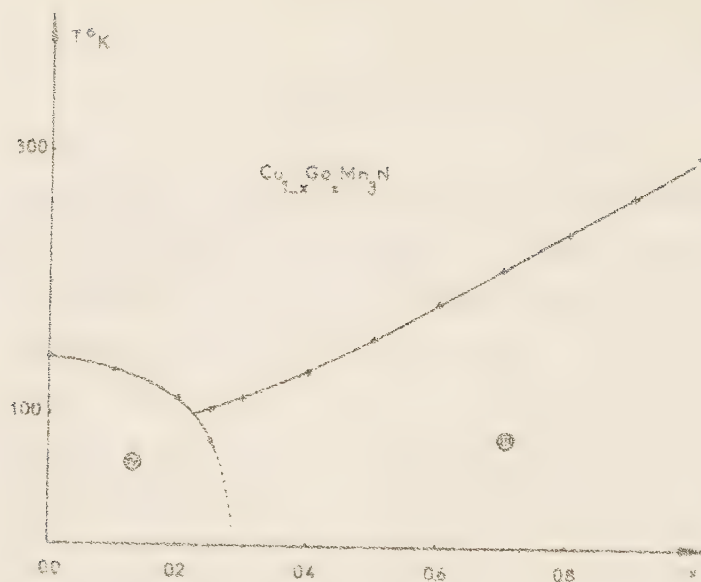


Figure 56 - $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$: évolution des températures de transition en fonction de x

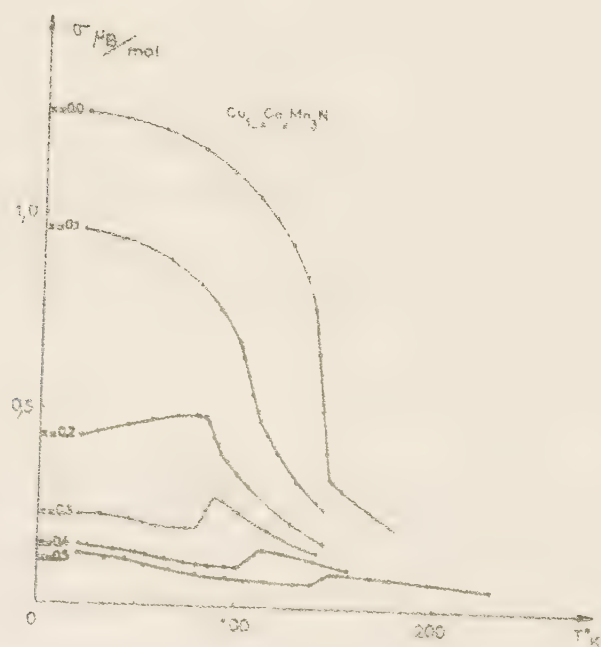


Figure 57 - $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$: courbes de variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température pour diverses valeurs de x

TABLEAU 15

Caractéristiques des phases $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$

x	$a_{293^\circ\text{K}}$ Å	θ_{T_1} °K	θ_{T_2} °K	$\sigma_{20^\circ\text{K}} H = \infty$ $\mu_B / \text{mol.}$
0,0	3,908	143		1,26
0,1	3,905	133		0,92
0,2	3,901	113		0,46
0,3	3,898	-	113	-
0,4	3,896		132	-
0,5	3,893		158	-
0,6	3,892		185	-
0,7	3,889		212	-
0,8	3,888		239	-
0,9	3,887		266	-
1,0	3,886		298	-

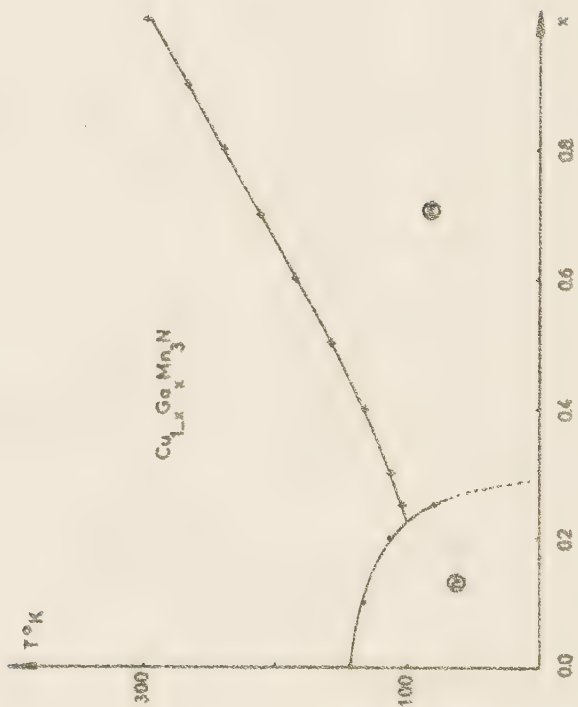
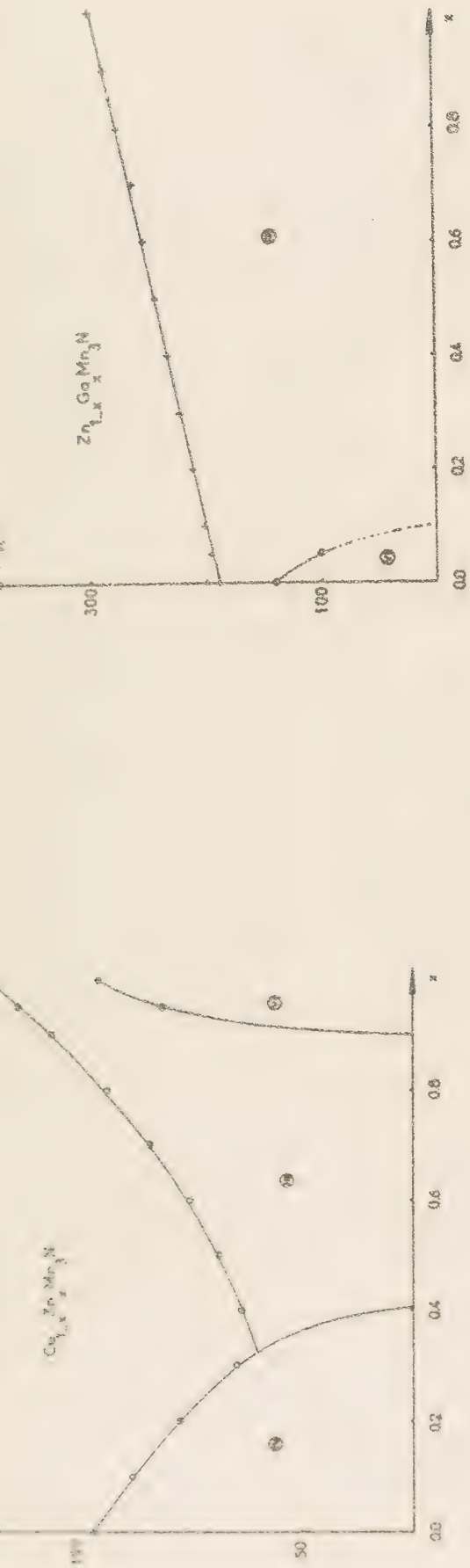


Figure 60 - Evolution comparée des températures de transition dans les solutions solides $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_3\text{N}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$ et $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$

($c/a < 1$) ; la maille magnétique dérive de celle de CuMn_3N (domaine IV).

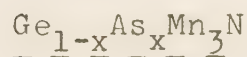
- Pour $0,3 < x \leq 1,0$, à $4,2^\circ\text{K}$, les phases de structure cubique présentent un arrangement antiferromagnétique triangulaire (domaine III).

Nous avons tracé les courbes de variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température dans un champ extérieur de $26,6 \text{ kOe}$ pour diverses valeurs de x (figure 59).

La comparaison des résultats obtenus dans la solution solide $\text{CuMn}_3\text{N} - \text{GaMn}_3\text{N}$ avec ceux établis dans les phases isoélectroniques $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_3\text{N}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$ montre la même succession des structures magnétiques en fonction du nombre moyen d'électrons de valence apporté par les éléments M (figure 60). Il apparaît donc que le comportement magnétique de ces phases n'est pas lié aux caractéristiques intrinsèques du métal M mais au nombre d'électrons engagés. Cependant, il n'existe pas dans la solution solide $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$ la structure antiferromagnétique quadratique qui caractérise ZnMn_3N en dessous de 140°K . Il est permis de penser que cette structure est davantage liée aux caractéristiques intrinsèques du zinc. Un comportement particulier dû aux caractéristiques intrinsèques du zinc a d'ailleurs été mis récemment en évidence par Nowotny dans ZnNd_3C (118).

Nous avons rassemblé dans le tableau 15 les caractéristiques des phases perowskites $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$.

2) M et M' sont des éléments à caractère métalloïdique : Me = Ge, As



La solution solide est totale. Les phases mixtes $\text{Ge}_{1-x}\text{As}_x\text{Mn}_3\text{N}$ sont du type structural U_3Si , les paramètres variant de

TABLEAU 16

Caractéristiques des phases $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_3\text{N}$

x	$a_{293^\circ\text{K}}$ Å	θ T °K
0,0	3,886 ₀	266
0,1	3,884 ₄	261
0,2	3,882 ₈	257
0,3	3,881 ₀	253
0,4	3,879 ₅	250
0,5	(3,882 ₀) (3,876 ₀)	—
0,6	(3,882 ₀) (3,876 ₀)	—
0,7	(3,882 ₀) (3,876 ₀)	—
0,8	(3,882 ₀) (3,876 ₀)	—
0,9	—	—

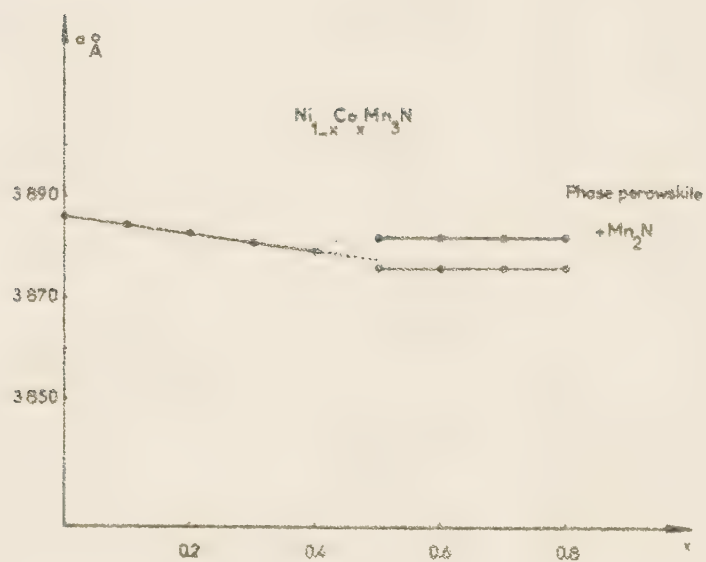
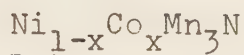


Figure 61 - $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_3\text{N}$: variation du paramètre de la maille cristalline en fonction de x

façon monotone avec la composition.

3) M et M' sont des éléments de transition :

T = Ni, Co



- Préparation

Elle s'effectue jusqu'à $x \leq 0,8$ par les méthodes de préparation des phases pures. Pour $0,8 < x \leq 1,0$, nous constatons la présence de nitrure de manganèse hexagonal Mn_{2+x}N , ce qui provoque des écarts de composition dans la phase perovskite. Rappelons que nous avons rencontré ces difficultés dans la préparation de la solution solide $\text{Mn}_{4-x}\text{Co}_x\text{N}$.

- Etude cristallographique

Les diagrammes de rayons X à la température ambiante permettent de déceler l'existence d'une lacune de miscibilité dans la solution solide pour le domaine de composition $0,5 \leq x \leq 0,8$. Dans le domaine monophasé $0 \leq x \leq 0,4$, le paramètre de la maille $a_{293^\circ\text{K}}$ décroît linéairement de $3,886 \text{ \AA}$ à $3,879 \text{ \AA}$. Pour $0,5 \leq x \leq 0,8$, existe un mélange de deux phases perovskites de paramètres $a_{293^\circ\text{K}} = 3,882 \text{ \AA}$ et $3,876 \text{ \AA}$ en proportions variant avec x (figure 61).

- Etude magnétique

Dans le domaine monophasé, la température de transition antiferro $\rightleftharpoons$ paramagnétique de NiMn_3N décroît faiblement de 266°K à 250°K pour $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_3\text{N}$.

Nous avons rassemblé dans le tableau 16 les caractéristiques des phases $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_3\text{N}$.

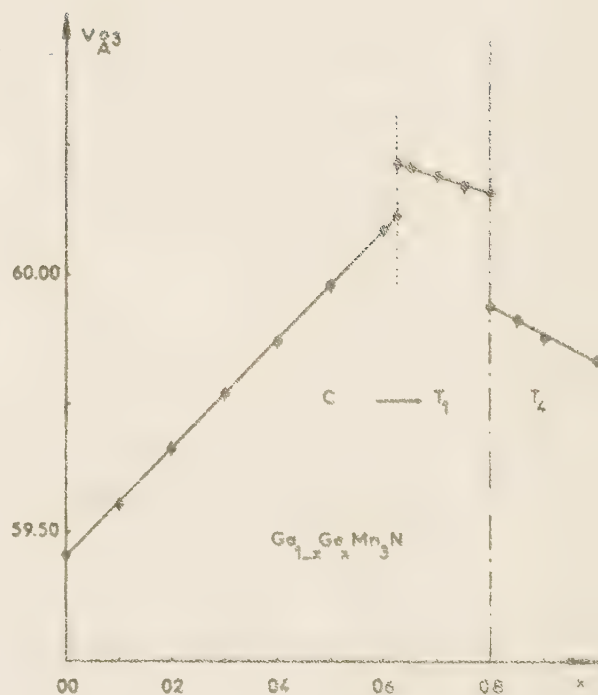
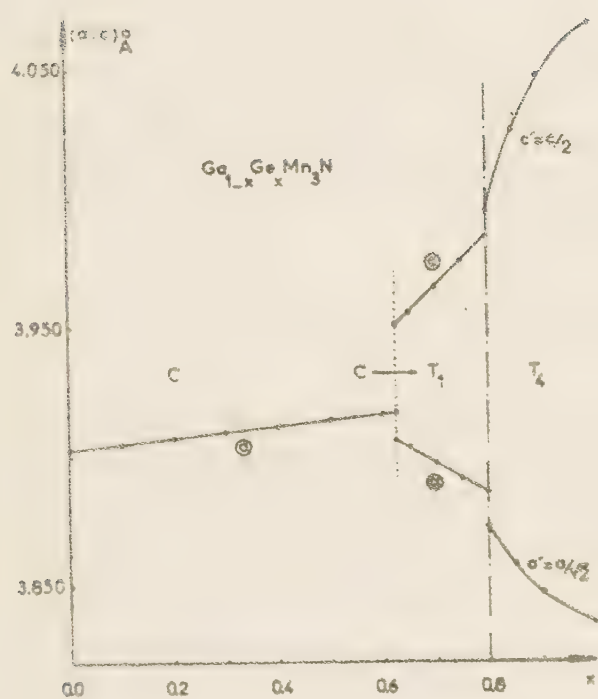


Figure 62 - $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$: variation des paramètres et du volume de la maille cristalline en fonction de x :
 transition du 1er ordre
 -.-.-.-.- lacune de miscibilité

III-B-2 - Solutions solides $M_{1-x}M'_xMn_3N$ faisant intervenir deux éléments de caractère électronique différent

1) M : métal non de transition : M ; M' : élément à caractère métalloïdique : Me

a) $Ga_{1-x}Ge_xMn_3N$

- Préparation

Nous observons une modification importante de la stabilité des solutions solides suivant la structure de la phase formée : la température de décomposition est nettement plus faible dans le cas des phases de structure dérivant du type U_3Si . Un comportement analogue avait déjà été mentionné dans la solution solide $Mn_{1-x}Ge_xMn_3N$.

- Etude cristallographique

Les phases mixtes $Ga_{1-x}Ge_xMn_3N$ sont du type perovskite pour $0,0 \leq x \leq 0,8$ et du type U_3Si (T_4) pour $0,8 \leq x \leq 1,0$ avec une lacune étroite de miscibilité au voisinage de $x = 0,8$. Les diagrammes de diffraction X à 293°K révèlent l'existence d'une phase perovskite intermédiaire de structure quadratique ($c/a > 1$) pour $0,6 \leq x \leq 0,8$ (figure 62).

Dans le domaine cubique, le paramètre varie linéairement avec x et l'extrapolation à $x = 0,0$ conduit au paramètre de $GaMn_3N$ dans l'état antiferromagnétique, ce qui indique une évolution vers les hautes températures de la transition du premier ordre antiferro-paramagnétique de ce composé en fonction de la substitution du gallium par le germanium.

L'étude cristallographique aux basses températures permet de délimiter les deux domaines perovskites (figure 63). A 4,2°K, le domaine cubique (C) s'étend de $0,0 \leq x \leq 0,3$ et le

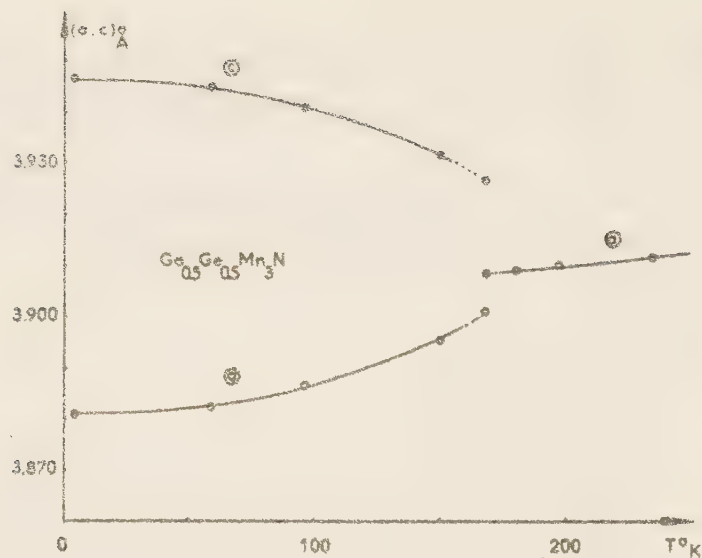


Figure 64 - $\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{Mn}_3\text{N}$: variation des paramètres de la maille en fonction de la température

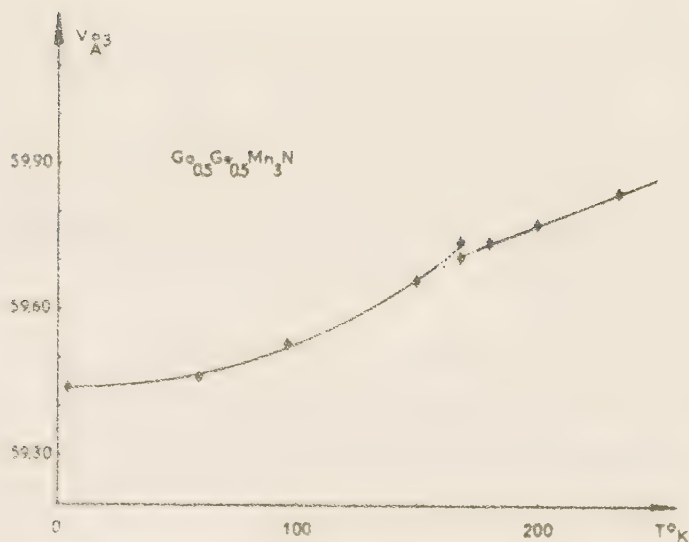


Figure 65 - $\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{Mn}_3\text{N}$: variation du volume de la maille en fonction de la température

TABLEAU 17

Caractéristiques des phases $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$

x	Structure	$a_{293^\circ\text{K}}$ Å	θ_{T_1} °K	θ_{T_2} °K
0,0	C	3,903	298°K	-
0,1	C	3,905	317°K	-
0,2	C	3,907	359°K	-
0,3	C	3,909	405°K	-
0,4	$T_1 \longrightarrow C$	3,912	430°K	-
0,5	$T_1 \longrightarrow C$	3,914	460°K	167°K
0,6	$T_1 \longrightarrow C$	3,916	477°K	267°K
0,7	$T_1 \longrightarrow C$	(a = 3,897) (c = 3,965	493°K	367°K
0,8	T_4	(a = 3,857) (c = 4,026	-	-
0,9	T_4	(a = 3,846) (c = 4,047	-	-
1,0	T_4	(a = 3,835) (c = 4,067	-	-

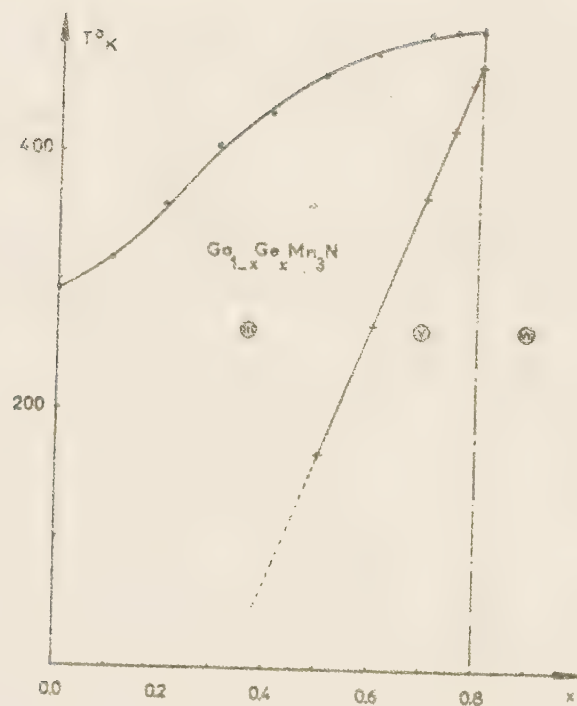


Figure 63 - $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$: variation des températures de transition en fonction de x

domaine perowskite quadratique (T_1) de $0,4 \leq x \leq 0,8$. Nous avons tracé pour la phase $\text{Ga}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{Mn}_3\text{N}$ la variation des paramètres et du volume de la maille entre 4,2 et 293°K (figures 64, 65).

- Etude magnétique

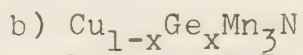
L'analyse thermomagnétique permet de préciser l'évolution des températures de transition dans les divers domaines magnétiques définis sur la figure 63.

Domaine III (C) : la structure antiferromagnétique triangulaire est associée à une maille cristallographique cubique. La température de transition antiferro $\nrightarrow$ para du premier ordre augmente en fonction du taux de substitution.

Domaine V (T_1) : structure amagnétique complexe caractérisée par un faible "ferromagnétisme", associée à une maille cristallographique quadratique de rapport $c/a > 1$. La transition quadratique $T_1 \nrightarrow$ cubique C accompagnée d'une faible variation de volume provoque une brusque décroissance de l'intensité d'aimantation.

Domaine VII (T_4) : la structure cristallographique est du type T_4 (maille quadratique quadruple de la maille simple). L'aimantation spontanée très faible décroît sensiblement de façon linéaire en fonction de la température.

Nous avons rassemblé dans le tableau 17 les caractéristiques des phases $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$.



- Etude cristallographique

La solution solide présente une étroite lacune de miscibilité au voisinage de $x = 0,90$ entre un domaine perowskite

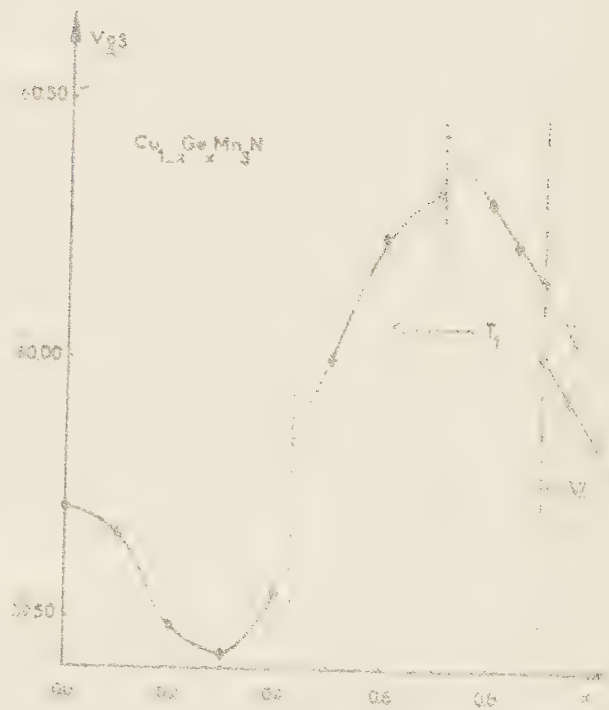


Figure 1: Variation des paramètres de la maille cristalline en fonction de x pour $Cu_{1-x}Mn_xN$ et $Cu_{1-x}Ge_xMn_xN$.

..... délimitation du 1er ordre
 - - - - - limite de miscibilité

$0,0 \leq x < 0,90$ et le domaine U_3Si $0,9 < x \leq 1,0$ (figures 66,67).

L'étude cristallographique a permis d'établir la succession des différentes mailles cristallographiques en fonction de la substitution du germanium au cuivre (figures 66,67).

Maille quadratique ($c/a < 1$)	Exemple $x = 0,10$
Maille cubique	" $x = 0,20$
Maille quadratique ($c/a > 1$)	" $x = 0,60$ ($T < 192^\circ K$)
Maille quadratique U_3Si ($c/a > \sqrt{2}$)	" $x = 0,95$

- Etude magnétique

L'analyse thermomagnétique permet de délimiter les domaines mis en évidence (figure 68). Nous avons, d'autre part étudié dans un champ extérieur de 26,6 kOe, la variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température pour différentes valeurs de x (figure 69). Nous avons ainsi pu délimiter quatre domaines magnétiques caractérisés par leurs structures cristallographiques et le type de transition magnétique:

Domaine IV : la structure magnétique complexe est caractérisée par un comportement ferromagnétique avec un moment relativement faible (figure 69) et une structure cristallographique quadratique ($c/a < 1$) en dessous de la température de transition quadratique $\rightleftharpoons$ cubique.

Domaine III : la structure antiferromagnétique triangulaire de maille cubique est caractérisée par l'existence d'une transition du premier ordre antiferro $\rightleftharpoons$ paramagnétique associée à une forte contraction du volume de la maille.

Domaine V : la structure magnétique complexe est caractérisée par une faible intensité d'aimantation et une maille quadratique ($c/a > 1$) en dessous de la température de transition

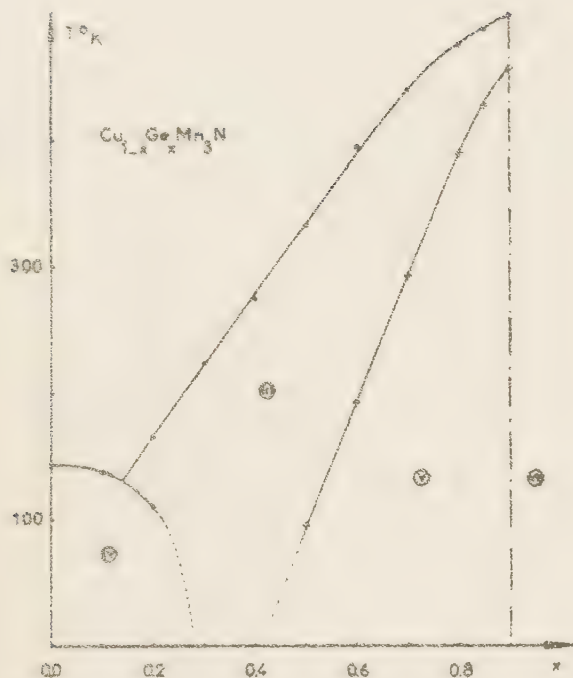


Figure 68 - $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$:
variation des températures de
transition en fonction de x

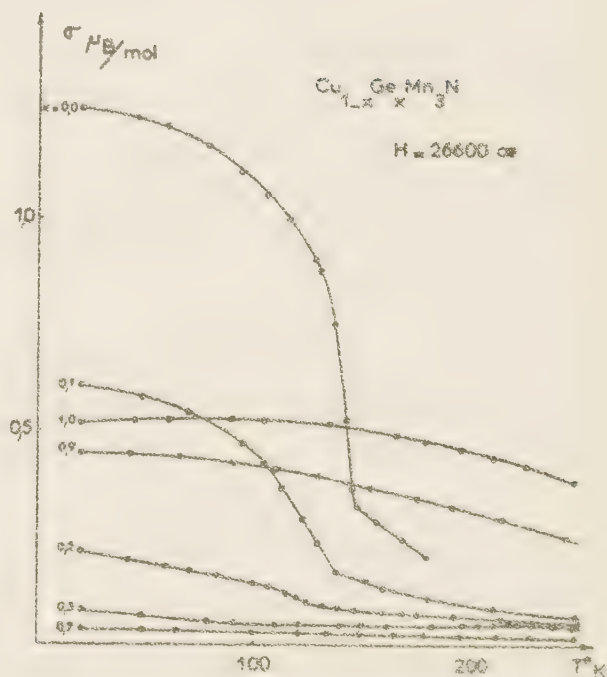


Figure 69 - $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$:
courbes de variation de l'in-
tensité d'aimantation en fonc-
tion de la température pour
diverses valeurs de x

TABLEAU 18

Caractéristiques des phases $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$

x	Structure	$a_{293^\circ\text{K}}$ Å	θ_{T_1} °K	θ_{T_2} °K	θ_{T_3} °K
0,0	$T_1 \longrightarrow C$	3,908	143		
0,1	$T_1 \longrightarrow C$	3,907	138		
0,2	$T_1 \longrightarrow C$	3,904	110	166	
0,3	C	3,903	-	224	
0,4	C	3,905	-	275	
0,5	$T_1 \longrightarrow C$	3,915	-	332	
0,6	$T_1 \longrightarrow C$	3,919		395	193
0,7	$T_1 \longrightarrow C$	3,922		439	293
0,8	$T_1 \longrightarrow C$	(a = 3,900) (c = 3,964		475	389
0,9	$T_1 \longrightarrow C + T_4$	(a=3,880 (a=3,870) (c=3,993 (c=4,000		499	453
1,0	T_4	(a = 3,835) (c = 4,067		-	-



Fig. 1. $Ni_{1-x}Cu_xMn_3N$: évolution des températures de transition en fonction de x

Domaine V $\neq$ Domaine III ("ferro" $\neq$ antiferro) associée au passage de la symétrie quadratique à la symétrie cubique.

Domaine VII : séparé des précédents par une étroite lacune de miscibilité, il est caractérisé par une décroissance sensiblement linéaire de l'aimantation spontanée en fonction de la température.

Nous avons rassemblé dans le tableau 18 les caractéristiques des phases $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$.

c) Solutions solides $\text{GaMn}_3\text{N} - \text{AsMn}_3\text{N}$
 _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _

Ces phases n'existent pas. Un fait analogue a d'ailleurs été observé pour le binaire $\text{Mn}_4\text{N} - \text{AsMn}_3\text{N}$. Ce comportement est vraisemblablement lié au caractère métalloïdique marqué de l'arsenic.

2) M : élément de transition : T ; M' : métal non
de transition : M

C'est le cas des solutions solides $\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{Mn}_3\text{N}$ étudiées précédemment ainsi que des solutions solides.

a) $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_3\text{N}$
 _ _ _ _ _

- Etude cristallographique

La solution solide est totale, les phases mixtes $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_3\text{N}$ sont du type perowskite. La substitution d'un atome de nickel par un atome de cuivre augmente le paramètre de la maille ; à 293°K, il passe de 3,886 Å pour $x = 0,0$ à 3,908 Å pour $x = 1,0$.

L'étude cristallographique à basse température a permis de délimiter dans cette solution solide deux domaines distincts.



Figure 71 - $\text{Ni}_{0.16}\text{Cu}_{0.84}\text{Mn}_3\text{N}$: variation des paramètres de la maille en fonction de la température

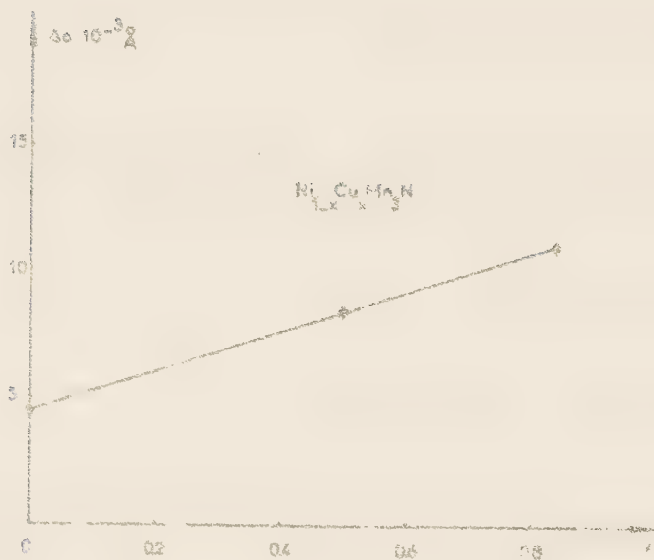


Figure 72 - $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_3\text{N}$: évolution de la variation de paramètres Δa et Δc en fonction de la composition x

C'est ainsi qu'à 4,2°K les phases $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_3\text{N}$ avec $0,0 \leq x \leq 0,82$ présentent une symétrie cubique, le paramètre de la maille variant de façon monotone avec la température. La courbe de variation du paramètre $a_A^0 = f(T_{0K})$ de la phase $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_3\text{N}$ montre d'une part que la température de transition de NiMn_3N décroît en fonction de x et d'autre part que la variation Δa du paramètre à la transition augmente lors de la substitution du nickel par le cuivre (figure 72).

A 4,2°K les phases de composition $0,83 \leq x \leq 1,0$ présentent une déformation quadratique avec un rapport $c/a < 1$ très voisin de celui de CuMn_3N . Il en résulte une décroissance très rapide de la température de transition quadratique $\rightleftharpoons$ cubique type CuMn_3N dans le domaine de concentration $0,82 < x < 0,86$. Les courbes de variation des températures de transition se croisent pour $x = 0,86$ et le domaine quadratique se prolonge dans le domaine cubique de NiMn_3N . C'est ainsi que pour la phase $\text{Ni}_{0,16}\text{Cu}_{0,84}\text{Mn}_3\text{N}$ se rencontrent successivement en fonction de la température, deux transitions du premier ordre : quadratique $\rightleftharpoons$ cubique $\rightleftharpoons$ cubique (figure 71).

- Etude magnétique

L'analyse thermomagnétique permet de suivre l'évolution des températures de transition de NiMn_3N et CuMn_3N au cours de la substitution. Il y a une décroissance monotone de la température de transition du type NiMn_3N ; la température de transition du type CuMn_3N décroît beaucoup plus rapidement et se prolonge dans le domaine magnétique dérivé de NiMn_3N confirmant ainsi les résultats de l'étude cristallographique. Nous pouvons ainsi délimiter deux domaines magnétiques (figure 70) :

Domaine III : structure magnétique dérivant de NiMn_3N . En dehors de ce composé, toutes les phases étudiées dans ce domaine présentent une anomalie caractérisée par une légère inflexion de la courbe thermomagnétique à champ faible.

TABLEAU 19

Caractéristiques des phases $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_3\text{N}$

x	$a_{293^\circ\text{K}}$ Å	θ_{T_1} °K	θ_{T_2} °K	$\sigma_{20^\circ\text{K}, 26.6 \text{ k Oe}}$ μ_B / mole	Δa Å
0,0	3,886 ₀	266		0,025	$4,5 \cdot 10^{-3}$
0,1	3,887 ₂	260		-	
0,2	3,888 ₈	255		0,22	
0,3	3,891 ₆	249		-	
0,4	3,894 ₂	240		0,35	
0,5	3,896 ₀	229		-	$8,5 \cdot 10^{-3}$
0,6	3,898 ₄	212		0,56	
0,7	3,901 ₂	188		-	
0,80	3,903 ₂	154		0,95	
0,84	3,904 ₀	138	70	-	$11,0 \cdot 10^{-3}$
0,90	3,905 ₄		-	-	
0,92	3,905 ₇		140	1,12	
1,00	3,908 ₀		143	1,26	

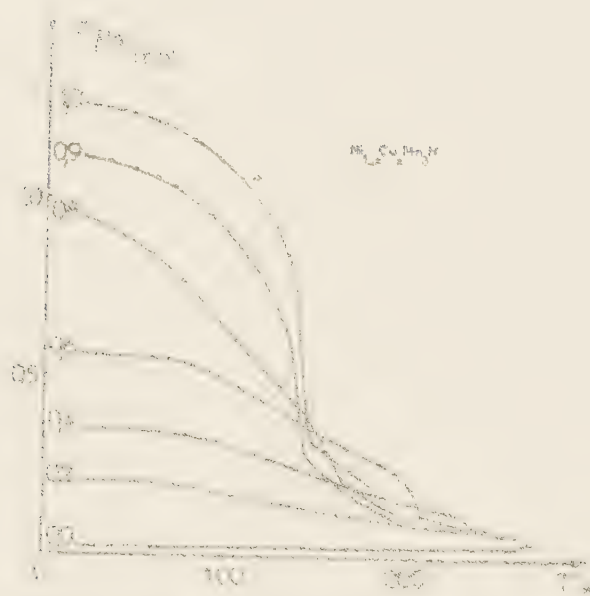


Figure 73 - $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_3\text{N}$: courbes de variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température pour diverses valeurs de x

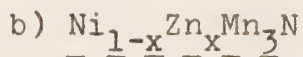
Domaine IV : structure magnétique complexe dérivant de celle de CuMn_3N par substitution du cuivre par le nickel.

Nous avons tracé pour différents taux de substitution les courbes de variation de l'intensité d'aimantation en fonction de la température dans un champ extérieur de 26,6 kOe. Le réseau de courbes (figure 73) suscite deux remarques :

- l'intensité d'aimantation augmente régulièrement dans tout le domaine de composition $0,0 \leq x \leq 1,0$ sans faire apparaître une distinction nette entre le domaine quadratique (coté CuMn_3N) et le domaine cubique (coté NiMn_3N).

- la décroissance de l'aimantation à la transition est plus étalée dans le domaine III que dans le domaine IV en accord avec les résultats de l'étude cristallographique à basse température.

Nous avons rassemblé dans le tableau 19 les caractéristiques des phases $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_3\text{N}$.



- Etude cristallographique

La solution solide entre NiMn_3N et ZnMn_3N est totale. Ces phases du type perowskite possèdent à la température ambiante un paramètre qui varie linéairement en fonction de x de $3,886 \text{ \AA}$ pour $x = 0,0$ à $3,900 \text{ \AA}$ pour $x = 1,0$.

L'étude cristallographique à basse température montre que le passage de la structure magnétique quadratique à la structure magnétique triangulaire de ZnMn_3N disparaît pour un très faible taux de substitution du zinc par le nickel. A côté du domaine très étroit antiferromagnétique quadratique, il existe un large domaine antiferromagnétique triangulaire. La symétrie est cubique dans toute la solution solide. A $4,2^\circ\text{K}$ le paramètre de la maille cubique varie linéairement avec x et l'extrapola-

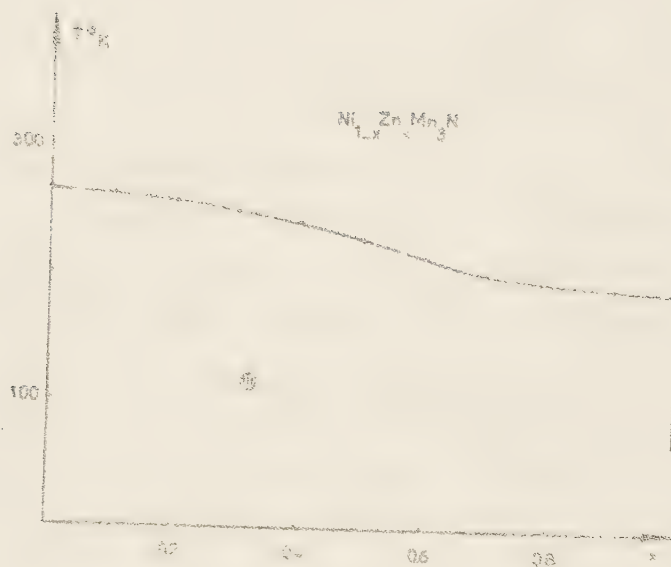


Figure 74 - $Ni_{1-x}Zn_xMn_3N$: Variation des températures de transition en fonction de x



Figure 75 - $Ni_{1-x}Zn_xMn_3N$: Variation du paramètre de la transition (T_A en $^{\circ}C$) en fonction de x

TABLEAU 20

Caractéristiques des phases $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_3\text{N}$

x	$a_{293^\circ\text{K}}$ Å	$\theta.T$ °K	Δa Å	χ_m uemcgs 20°K
0,0	3,886 ₀	266	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$5.700 \cdot 10^{-6}$
0,1	3,890 ₀	263		-
0,2	3,892 ₆	258		$21.500 \cdot 10^{-6}$
0,3	3,894 ₀	250		-
0,4	3,895 ₂	242	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$29.400 \cdot 10^{-6}$
0,5	3,896 ₈	229		-
0,6	3,897 ₉	215		$18.100 \cdot 10^{-6}$
0,7	3,898 ₂	203		-
0,8	3,899 ₀	196	$17 \cdot 10^{-3}$	$13.500 \cdot 10^{-6}$
0,9	3,899 ₅	193		-
1,0	3,900 ₀	190		$3.300 \cdot 10^{-6}$

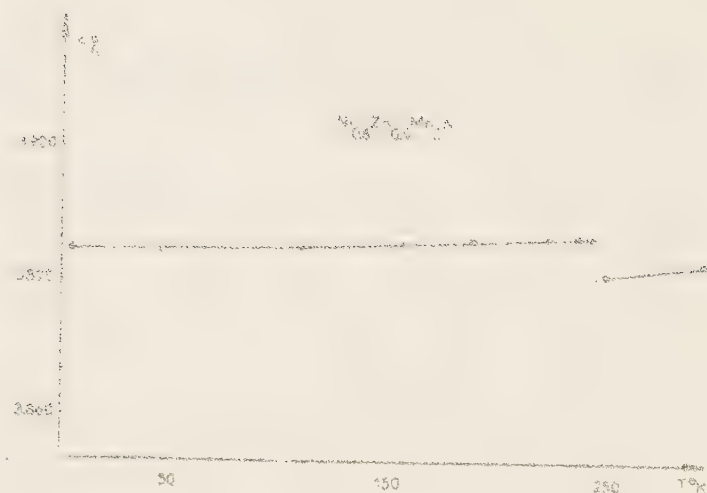


Figure 76 - $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_3\text{N}$: variation du paramètre de la maille en fonction de la température



Figure 77 - $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_3\text{N}$: variation du paramètre de la maille en fonction de la température

tion à $x = 1,0$ conduit à une valeur pratiquement égale à la valeur obtenue par extrapolation à $4,2^\circ\text{K}$ de la courbe de variation du paramètre de ZnMn_3N dans l'état antiferromagnétique triangulaire ($140^\circ\text{K} < T < 190^\circ\text{K}$) caractérisée par son très faible coefficient de dilatation (figure 75).

L'importance de la contraction du paramètre à la transition varie aussi de façon monotone avec x de $\Delta a = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$ pour $x = 0$ à $\Delta a = 19 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ pour $x = 1$.

Nous avons tracé pour diverses valeurs de x les courbes de variation de $a_A^\circ = f(T_{0K})$ en températures croissantes. Il y a une différence importante entre les coefficients de dilatation avant et après la transition (figure 76) et suivant la composition (figure 77).

- Etude magnétique

L'analyse thermomagnétique met en évidence l'existence de transitions magnétiques du premier ordre antiferro $\rightleftharpoons$ paramagnétique dans l'ensemble des phases mixtes $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_3\text{N}$. La courbe de variation de la température de transition en fonction de la composition présente une légère inflexion pour $x = 0,6$ (figure 74).

Les courbes thermomagnétiques déduites des mesures de moment magnétique à champ fort ($H_{\text{ext}} = 26,6 \text{ kOe}$) montrent l'existence d'un maximum de susceptibilité magnétique à basse température pour $x = 0,4$, avec une variation monotone de part et d'autre de cette valeur (figure 78).

L'existence des transitions antiferro $\rightleftharpoons$ paramagnétique dans cette solution solide a été confirmée par analyse thermique différentielle ; l'importance de l'effet endothermique diminue légèrement lors de la substitution du nickel par le zinc.

Nous avons rassemblé dans le tableau 20 les caractéris-

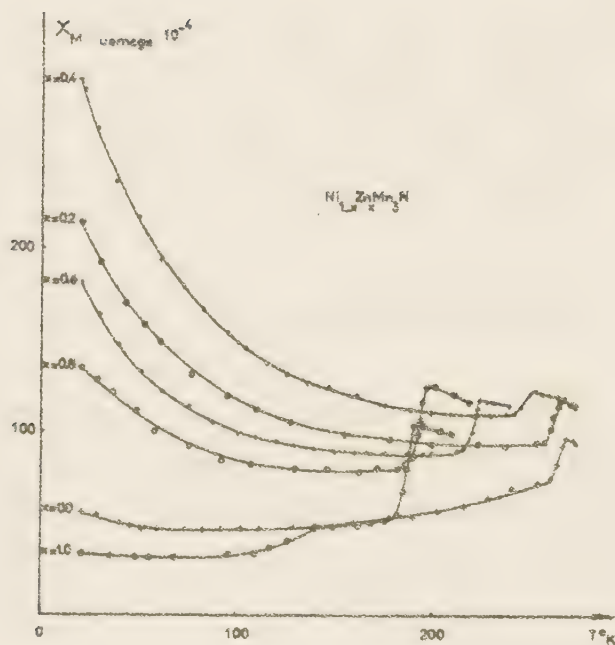


Figure 78 - $Ni_{1-x}Zn_xMn_3N$: courbes de variation de la susceptibilité moléculaire en fonction de la température, pour diverses valeurs de x , déduites des mesures de moments à 26.600 Oe

tiques des phases $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_3\text{N}$.

c) Discussion

L'étude des solutions solides $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_3\text{N}$ et $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_3\text{N}$ ont permis de mettre en évidence des relations entre les diverses structures magnétiques des perowskites étudiés.

Ainsi nous avons pu délimiter dans la solution solide $\text{CuMn}_3\text{N} - \text{NiMn}_3\text{N}$, deux domaines magnétiques qui diffèrent par la structure cristallographique basse température et l'importance de la variation de volume à la transition.

Par contre, il résulte de l'étude cristallographique et magnétique de la solution solide $\text{NiMn}_3\text{N} - \text{ZnMn}_3\text{N}$ qu'il doit exister une grande analogie entre les structures magnétiques de NiMn_3N et ZnMn_3N antiferromagnétique triangulaire en accord avec les résultats de diffraction neutronique. Il est également intéressant de souligner un maximum très marqué de la susceptibilité magnétique à basse température au voisinage de la composition $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_3\text{N}$ isoélectronique de CuMn_3N .

C H A P I T R E I V

DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude magnétique des perowskites métalliques du manganèse nous a placé devant un problème nouveau. L'existence dans cette série de très nombreuses et diverses transitions magnétiques du premier ordre a donné au sujet une ampleur telle qu'il ne pouvait être question de limiter l'étude à quelques cas arbitrairement choisis ou de la développer sur un aspect particulier sans auparavant dégager dans un premier temps les facteurs essentiels qui déterminent le comportement magnétique et cristallographique de cette série de composés.

Ce travail essentiellement expérimental a eu pour résultat de réunir beaucoup de renseignements aussi divers que possible de manière à nous donner une vue d'ensemble sur ces transitions. C'est ainsi que nous avons pu mettre en évidence les diverses transitions du premier ordre suivantes :

transition antiferro	↔	para	type GaMn_3N	
"	"Ferro"	↔	para	type CuMn_3N
"	antiferro	↔	antiferro	type ZnMn_3N
"	"Ferro"	↔	ferri	type $\text{Mn}_{0,3}\text{Cu}_{0,7}\text{Mn}_3\text{N}$
"	"Ferro"	↔	antiferro	type $\text{Mn}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Mn}_3\text{N}$

Ces transitions sont parfois accompagnées de déformations :

- a) quadratique $c/a < 1$ type CuMn_3N (T_1)
- b) quadratique $c/a > 1$ type SbMn_3N (T_1)
- c) quadratique accompagnée d'un pivotement alterné des octaèdres de manganèse type AsMn_3N (T_4)

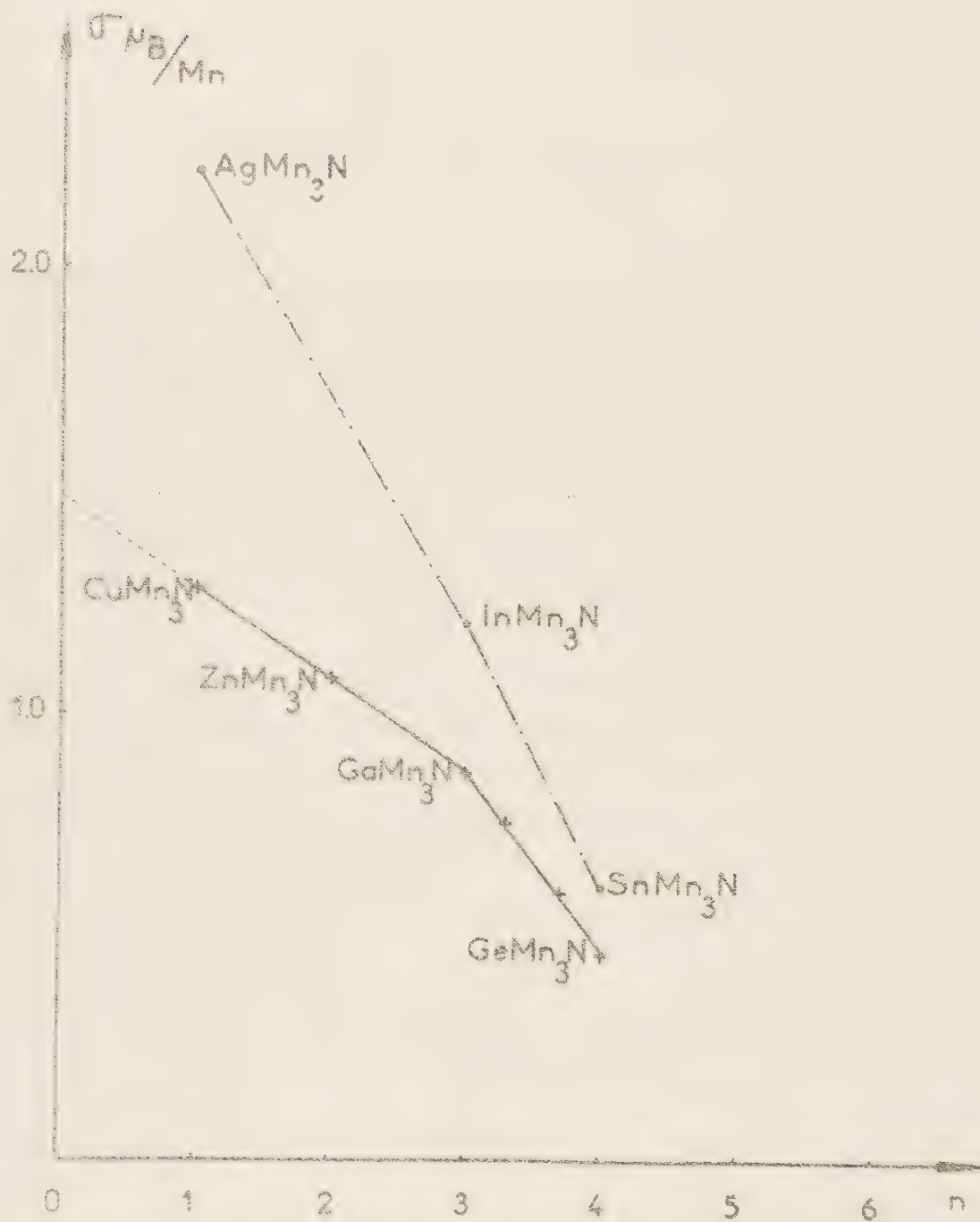


Figure 72 - Variation du moment magnétique porté par le manganèse, dans une structure ferromagnétique hypothétique de MMn_3N , en fonction du nombre d'électrons de valence du métal M

d) il faut aussi noter l'existence d'une déformation orthorhombique mise en évidence récemment par Barberon (87).

Ces transformations du premier ordre qui interviennent entre deux structures magnétiques sont caractérisées par des changements de l'arrangement des spins et du moment porté par le manganèse. La diversité des transitions tient au fait que la haute symétrie de la maille perovskite permet une exceptionnelle variété dans l'arrangement des spins. Plusieurs structures magnétiques différentes ont été déterminées récemment au C.E.N.G. par diffraction neutronique, en particulier :

structure antiferromagnétique triangulaire

Ex : GaMn_3N et ZnMn_3N ($140^\circ\text{K} < T < 190^\circ\text{K}$)

structure antiferromagnétique quadratique

Ex : ZnMn_3N à $4,2^\circ\text{K}$

structure antiferromagnétique (type MnO) de GaMn_3C
en dessous de 163°K

structure ferromagnétique de GaMn_3C entre 163°K et 245°K

Signalons d'autres structures nouvelles actuellement en cours d'étude :

structure "ferromagnétique" de CuMn_3N en dessous de 143°K

structure magnétique de ZnMn_3C en dessous de 233°K

structure magnétique de SnMn_3N en dessous de 240°K

où l'on note la présence de raies magnétiques satellites caractéristiques d'une structure hélicoïdale.

Nous avons reporté dans la figure 79, en fonction du nombre d'électrons de valence du métal M, la variation du moment magnétique, porté par le manganèse II dans une structure ferromagnétique hypothétique, extrapolé à partir des mesures de moments magnétiques dans le domaine ferrimagnétique. Cette figure suscite plusieurs remarques :

- le moment magnétique porté par le manganèse serait dans la

structure ferromagnétique hypothétique de GaMn_3N pratiquement identique à celui porté par le manganèse II dans Mn_4N ce qui peut indiquer que la structure électronique du manganèse II n'est pas modifiée par la substitution ordonnée du manganèse I par le gallium dans le domaine ferrimagnétique. On peut aussi remarquer que la variation du paramètre $a_{293^\circ\text{K}}$ de la maille cubique dans ce domaine est très faible ($x = 0,0 \rightarrow a_{293^\circ\text{K}} = 3,871 \text{ \AA}$ à $x = 0,6 \rightarrow a_{293^\circ\text{K}} = 3,873 \text{ \AA}$).

- comparativement le moment magnétique porté par le manganèse dans les structures ferromagnétiques hypothétiques MMn_3N (M : Cu, Zn, Ga) décroît linéairement en fonction du nombre d'électrons de valence du métal M :

$$\text{GaMn}_3\text{N} \quad \sigma_{\infty \text{ extp}} = 1,28 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$$

$$\text{ZnMn}_3\text{N} \quad \sigma_{\infty \text{ extp}} = 1,08 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$$

$$\text{GaMn}_3\text{N} \quad \sigma_{\infty \text{ extp}} = 0,87 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$$

Dans le cas du germanium dont le caractère métalloïdique entraîne une déformation de la perovskite correspondante GeMn_3N la variation du moment extrapolé est plus importante comparativement aux éléments précédents Cu, Zn, Ga.

$$\text{GeMn}_3\text{N} \quad \sigma_{\infty \text{ extp}} = 0,44 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$$

La variation de moment dans les solutions solides $\text{Mn}_4\text{N} - \text{Ga}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{Mn}_3\text{N}$ et $\text{Mn}_4\text{N} - \text{Ga}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}\text{Mn}_3\text{N}$ correspond à la moyenne pondérée des effets du gallium et du germanium (figure 79).

On peut rapprocher l'effet du métal M de l'effet du métalloïde mis en évidence par les études magnétiques de Bouchaud et Fruchart (46), Myers (55), de l'étude par diffraction neutronique de Takei (65) de la solution solide $\text{Mn}_4\text{N} - \text{"Mn}_4\text{C"}$. En effet le moment magnétique porté par le manganèse II augmente lors de la substitution de l'azote par le carbone. On peut donc considérer que le métal M et le métalloïde ont un "effet donneur" vis-à-vis de la bande 3d du manganèse selon le schéma suivant :

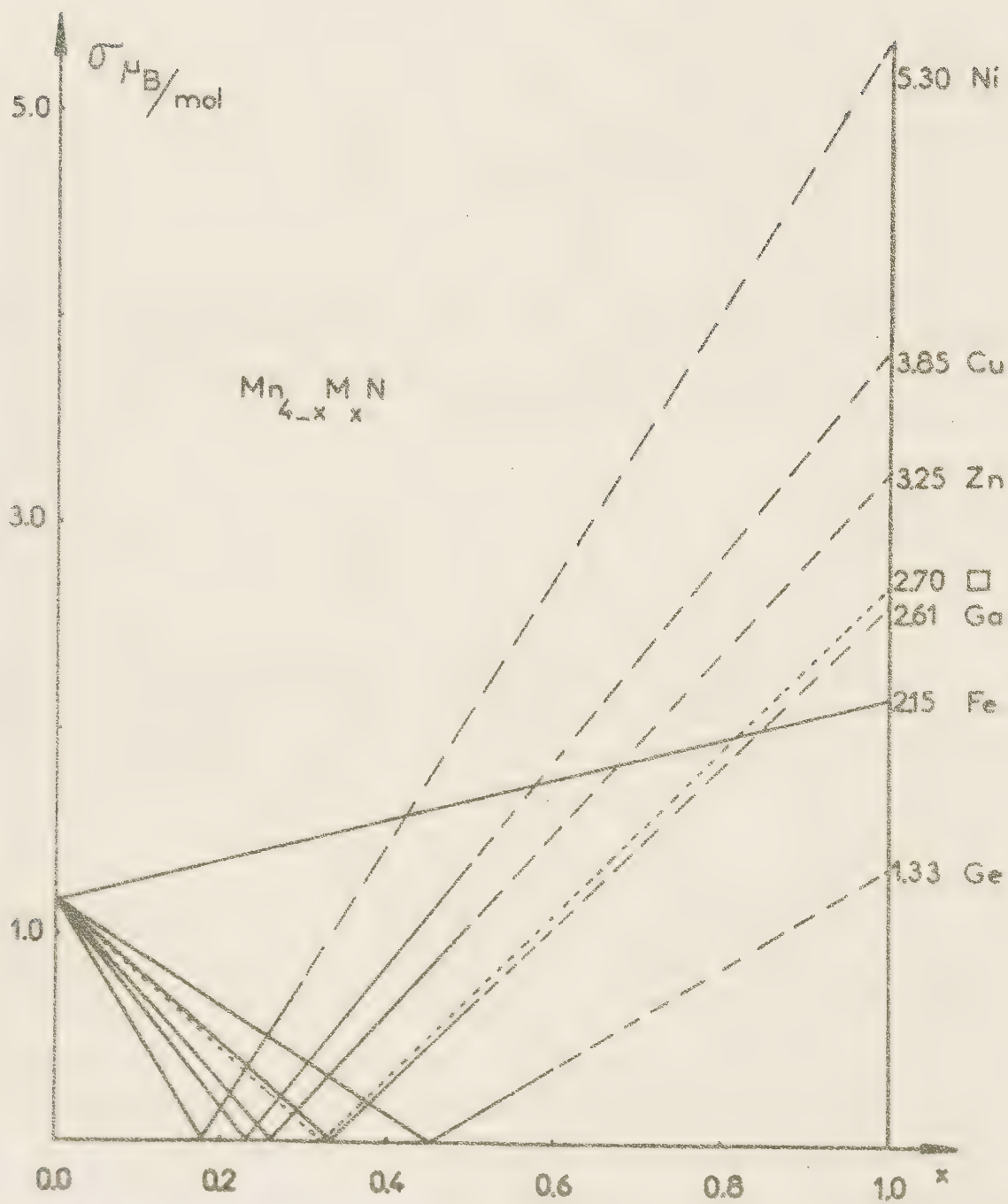


Figure 80 - Courbes de variation du moment extrapolé en fonction de x dans les solutions solides $\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{Mn}_3\text{N}$



Des conclusions analogues avaient été déduites par Juza (62) de l'étude des solutions solides $Mn_{4-x}M_xN_{1-x/4}$ $\square_{x/4}$. Il est difficile dans ce type de solution solide de distinguer l'effet du métal de celui du métalloïde puisqu'une telle substitution s'accompagne d'une modification de la teneur en azote.

- Mekata (67), Mme Fruchart et Lorthioir (108) ont analysé l'effet stérique sur le moment magnétique du manganèse par l'étude comparée des solutions solides $Mn_{1-x}In_xMn_3N$, $Mn_{1-x}Sn_xMn_3N$, $Mn_{1-x}Ag_xMn_3N$ avec les solutions solides étudiées précédemment. Le moment porté par le manganèse II augmente lorsque le rayon atomique de l'élément substitué au manganèse I croît. La variation du moment magnétique du manganèse II dépend donc à la fois du nombre d'électrons de valence du métal M et des distances interatomiques donc en quelque sorte d'une "densité électronique" notion qui associe ces deux effets.

- Les diverses courbes de variation du moment extrapolé en fonction de x dans les solutions solides $Mn_{1-x}M_xMn_3N$ (figure 80) mettent en évidence l'évolution différente du moment lors de la substitution du manganèse par le fer, liée au caractère désordonnée de la substitution. Une autre limite à l'étude de telles solutions solides résulte de la lacune de miscibilité totale mise en évidence dans la solution solide $Mn_4N - AsMn_3N$, déjà observée par Mekata dans ces essais de substitution du manganèse I par l'antimoine (67). Les éléments du groupe V_B (As, Sb) et le manganèse ne peuvent coexister en site O O O.

- En dehors des travaux de Mekata (67)(119) centrés plus particulièrement sur Mn_4N , deux tentatives d'explication des propriétés magnétiques de cette série de composés ont été proposées récemment par Stadelmaier (110) et Goodenough (120)

a) Stadelmaier compare la structure c.f.c. du $Mn\gamma$ antiferro caractérisé par un moment de $2,4 \mu_B/Mn$ à la structure ferrimagnétique de Mn_4N :

MnI en 0 0 0 $3,9 \mu_B/\text{Mn}$

MnII en $1/2 \ 1/2 \ 0 \uparrow$ $0,9 \mu_B/\text{Mn}$

Pour rendre compte de la modification de la valeur du moment du manganèse I par rapport au moment du manganèse II il faut considérer le transfert de n électrons du manganèse I au 3 manganèse II :

$$3,9 = 2,4 + 3n \rightarrow n = 0,5$$

Le moment résultant du manganèse II est alors de :

$$2,4 - 0,5 = 1,9 \mu_B/\text{Mn}$$

Le moment magnétique porté par le manganèse II étant de :

$$0,9 \mu_B/\text{Mn} = 1,9 - 1,0 \text{ dans } \text{Mn}_4\text{N}$$

$$\text{et } 1,23 \mu_B/\text{Mn} = 1,9 - 0,66 \text{ dans } \text{"Mn}_4\text{C"}$$

on peut considérer que l'insertion de l'atome métalloïdique en position $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ se traduit par un apport de 3 électrons pour l'azote et de 2 électrons pour le carbone sur le manganèse II.

A partir de ce schéma et des valeurs expérimentales de Mekata (67) et de Juza (62) Stadelmaier considère qu'il existe un transfert d'électrons du métal M au MnII lors de la substitution du MnI par l'étain et du MnII au métal M dans le cas du Zn, du Cu, du Ni et aussi de l'In mais très faible pour ce dernier.

Il est difficile de se prononcer sur la validité de ce schéma théorique ; on peut cependant remarquer que Stadelmaier ne tient pas compte des déterminations de Kiryama (107) sur le facteur de diffusion atomique de l'azote N^0 ou N^{-1} .

a) Goodenough déduit d'une analyse phénoménologique et par étapes successives, la structure de bandes des composés perovskites. L'interprétation repose sur la modification du schéma de bandes du métal de transition en structure cubique faces centrées avec l'introduction de l'atome métalloïdique X en in-

section. A partir des propriétés magnétiques il envisage un schéma d'occupation des différentes bandes compte tenu du nombre des électrons engagés. Ainsi pour Mn_4N , sachant que le nombre d'électrons d : $n_d^{\text{Mn}} \simeq 5,8/\text{Mn}$ et le nombre d'électrons de conduction $n_c^{\text{Mn}} \simeq 1,2/\text{Mn}$, il obtient un total de 33 électrons extérieurs par molécule $[(4 \times 7) + 5]$ se répartissant comme suit :

nombre d'électrons de conduction : $4 n_c^{\text{Mn}} \simeq 5$

nombre d'électrons 3 d $\simeq 20$

Les huit électrons restants constitués par les 5 électrons $2s^2 2p^3$ de l'azote et les 3 électrons dz^2 du 3 Mn_{II} forment une liaison de type covalent. Les moments magnétiques portés par le Mn_{I} et le Mn_{II} résultent de la séparation des bandes à spin α et β par les échanges intra atomiques.

D'après cette interprétation le moment magnétique porté par le manganèse dépend directement du nombre total des électrons et par conséquent du nombre d'électrons de valence du métal M.

Il est évident que la situation devient fort complexe si l'on veut tenir compte des déformations cristallographiques et des transitions du premier ordre. Par ailleurs les premiers résultats de diffraction neutronique montre d'une part l'existence de moments différents sur le manganèse dans une même structure magnétique :

ZnMn_3N 2 Mn de moments $0,61 \mu_B/\text{Mn}$

1 Mn de moment $1,03 \mu_B/\text{Mn}$

et d'autre part une modification du moment au passage d'un type de structure à un autre :

GaMn_3C antiferromagnétique $1,7 \mu_B/\text{Mn}$

ferromagnétique $1,2 \mu_B/\text{Mn}$

Nous avons rassemblé sur la figure 81 l'évolution des structures et des transitions magnétiques, dans les solutions

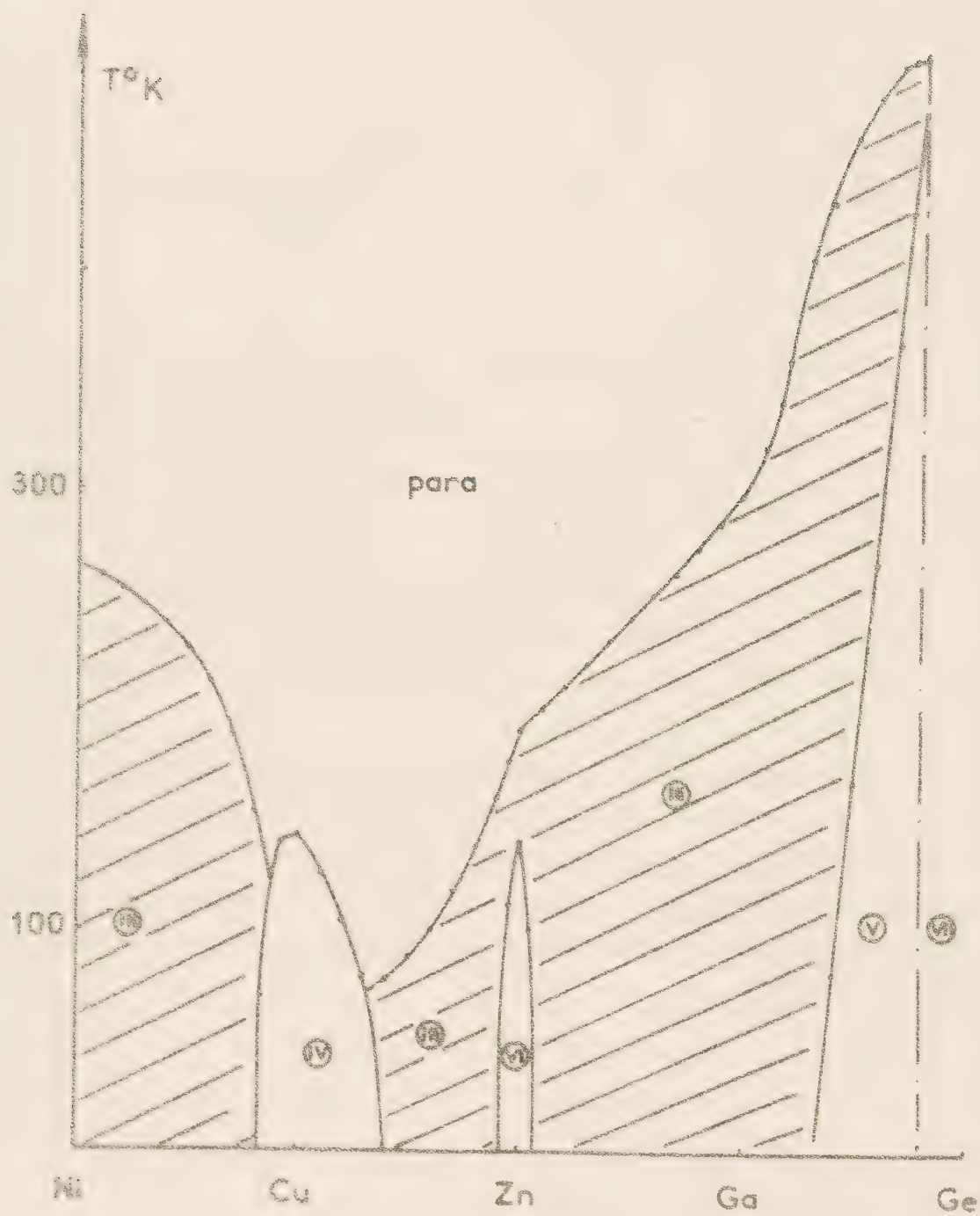


Figure 81 - Évolution des structures et des transitions magnétiques en fonction du nombre d'électrons de valence du métal M.

solides, en fonction du nombre d'électrons du métal M. Nous obtenons un véritable diagramme de phases où chaque structure magnétique est limitée en fonction de la composition et de la température. On passe d'un domaine à un autre par une discontinuité des propriétés physiques et des données cristallographiques.

La figure 81 met en relief la fréquence particulière de la structure antiferromagnétique triangulaire.

L'influence du facteur électronique sur la structure magnétique et le type de transition ressort de la comparaison des courbes de variation de l'intensité d'aimantation à champ fort en fonction de la température pour diverses valeurs de x dans les solutions solides $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_3\text{N}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Mn}_3\text{N}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$ (figure 82). On passe de la transition "ferro" $\rightleftharpoons$ para de CuMn_3N à la transition antiferro $\rightleftharpoons$ para du type GaMn_3N lors de la substitution :

totale du cuivre par le zinc
de la moitié du cuivre par le gallium
du tiers du cuivre par le germanium.

Cependant la structure magnétique semble parfois liée aux caractéristiques intrinsèques du métal M, c'est le cas de la structure antiferromagnétique quadratique de ZnMn_3N . Les déformations liées aux caractéristiques intrinsèques du zinc sont fréquentes, un comportement particulier a d'ailleurs été mis successivement en évidence par Nowotny dans ZnNd_3C (118). En faisant abstraction de ce domaine très étroit on peut considérer que lorsque le nombre d'électrons de valence du métal M varie de 1 à 5, se succèdent les structures magnétiques et cristallographiques suivantes à basse température.

Domaine (IV)(T_1) $\rightarrow$ Domaine (III)(C) $\rightarrow$ Domaine (V)(T_1) $\rightarrow$
quadratique $c/a < 1$ cubique quadratique $c/a > 1$

domaine (VII)(T_4) (U_2Si $c/a' > 1$)

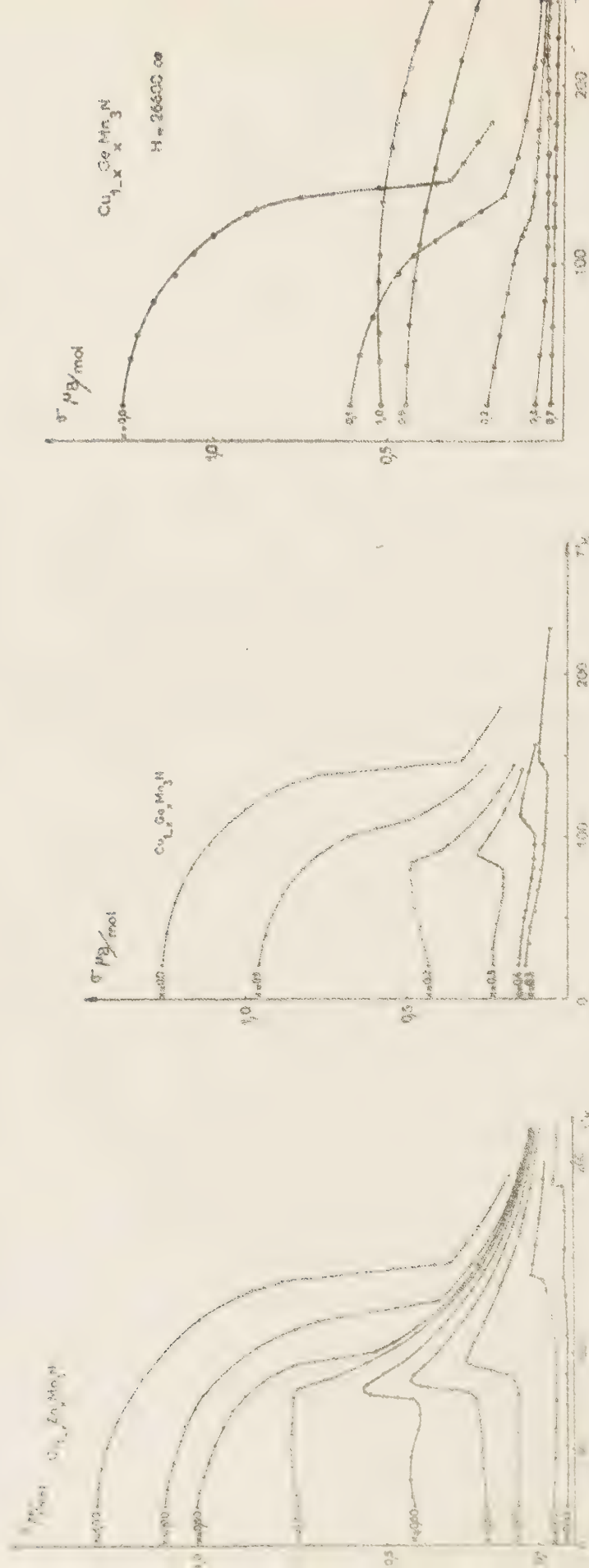


Figure 82 - Comparaison des courbes de variation de l'intensité d'aimantation, à champ fort $H = 26600$ Oe, en fonction de la température pour diverses valeurs de x dans les solutions solides $\text{Cu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_3\text{N}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$ et $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$

Le tableau précédent pose le problème de l'origine des déformations quadratiques de la maille cristalline T_1 et T_4 .

Doit-on penser que les déformations quadratiques qui accompagnent des transformations magnétiques traduisent de façon aussi marquée les effets liés aux interactions magnétiques et à la symétrie de l'arrangement des spins ?

L'expérience montre que les déformations quadratiques de $ZnMn_3C$ et $CuMn_3N$ accompagnent des modifications de la structure magnétique, cependant elles diffèrent fondamentalement sur l'ordre de la transformation :

$ZnMn_3C$ transition vraisemblablement du second ordre

$CuMn_3N$ transition indiscutablement du premier ordre.

Notons que selon Brockhouse (54) les spins seraient alignés suivant l'axe $[111]$ dans $ZnMn_3C$, bien que la déformation soit quadratique, mais la structure proposée ne peut être considérée comme absolument sûre. Par contre dans d'autres perovskites, $GaMn_3N$, $ZnMn_3N$, la transition du premier ordre s'accompagne d'une forte variation du paramètre de la maille qui, à la précision des mesures, reste cubique. Le cas de $SnMn_3C$ souligne cette ambiguïté ; en effet l'étude des solutions solides MMn_3X est actuellement suffisamment avancée pour que l'analogie soit pratiquement acquise entre $SnMn_3C$ et $CuMn_3C$. En particulier la transition du premier ordre de ce composé rappelle la transition de $CuMn_3N$: elle accompagne également une chute brutale de l'aimantation, le moment par groupement moléculaire a sensiblement la même valeur particulière correspondant au tiers de la valeur moyenne habituellement observée dans les perovskites du manganèse. L'étude par diffraction neutronique en cours actuellement au C.E.N.G. à Grenoble permettra de confronter cette hypothèse avec l'expérience. Or $SnMn_3C$ ne présente pas de déformation quadratique à la transition située à $295^\circ K$ (108).

Il paraît plus convaincant d'admettre que les déformations interviennent à l'approche des deux limites d'existence des pe-

rowskites métalliques, caractérisées par des "densités électroniques limites" supérieures et inférieures.

L'étude de la solution solide $\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Mn}_3\text{N}$ montre clairement les étapes successives de l'évolution cristallographique. De même nous observons une semblable évolution lorsque varie progressivement le nombre d'électrons apportés par le métal M à la fois dans la série des carbures et la série des nitrures. Les éléments M sont choisis dans la même ligne du tableau périodique suivant les numéros atomiques croissants de manière à limiter l'effet du facteur stérique.

MMn_3C	ZnMn_3C	GaMn_3C	GeMn_3C
	$T_1 \text{ } c/a < 1$	C cubique	$T_4 \text{ } c'/a' > 1$
MMn_3N	CuMn_3N	$\text{ZnMn}_3\text{N}, \text{GaMn}_3\text{N}$	$\text{GeMn}_3\text{N}, \text{AsMn}_3\text{N}$
	$T_1 \text{ } c/a < 1$	C cubique	$T_4 \text{ } c'/a' > 1$

Le rôle du facteur stérique ressort de la comparaison des structures des composés GeMn_3N (type T_4) et SnMn_3N (type C à 293°K, type T_1 à basse température) d'une part ; AsMn_3N (type T_4) et SbMn_3N (type T_1 à 293°K) d'autre part : la déformation est d'autant plus prononcée que le volume atomique du métal M est plus petit. Le facteur déterminant la structure serait donc bien la "densité électronique". Dans cette hypothèse les déformations d'origine purement magnétique seraient alors comparativement d'un ordre de grandeur inférieur.

La déformation T_4 qui apparaît lors de la substitution du métal M par des éléments à caractère métalloïdique : Ge, As, résulterait du caractère nettement covalent des liaisons Mn-Me dans ces composés.

Mentionnons que dans une autre série de composés métalliques de structure cubique, très étudiée au cours de ces dernières années, du fait de ses propriétés supraconductrices, plu-

sieurs déformations quadratiques ont également été mises en évidence à basse température : c'est le cas de V_3Si et Nb_3Sn (111)(112)(113). Elles ont fait l'objet de développements théoriques (114)(115)(116)(117).

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

L'étude systématique des nitrures métalliques du manganèse de type perovskite MMn_3N (M : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As) a permis de mettre en évidence plusieurs transitions magnétiques du premier ordre de type différent :

$GaMn_3N$, $ZnMn_3N$ (1ère transition), $NiMn_3N$: antiferro $\rightleftharpoons$ para

$CuMn_3N$: "ferro" $\rightleftharpoons$ para

$ZnMn_3N$ (2ème transition) : antiferro $\rightleftharpoons$ antiferro

Ces transitions s'accompagnent de déformations de la maille :

quadratique $c/a < 1$

Ex : $CuMn_3N$

quadratique $c/a > 1$

Ex : $Ga_{0,5}Ge_{0,5}Mn_3N$

quadratique avec pivotement alterné

des octaèdres de manganèse

Ex : $AsMn_3N$

Plusieurs structures magnétiques nouvelles dans la série des nitrures ont été récemment déterminées par diffraction neutronique :

structure antiferromagnétique triangulaire : Ex : $GaMn_3N$

structure antiferromagnétique quadratique : Ex : $ZnMn_3N$ à 4,2°K

Ces solutions solides $Mn_4N - MMn_3N$ ont permis de mettre en évidence :

1) L'effet du facteur électronique : le moment magnétique du manganèse diminue lorsque le nombre d'électrons de valence du métal M augmente.

2) L'effet du facteur dimensionnel : à nombre d'électrons de

valence égal, le moment augmente lorsque les distances interatomiques augmentent.

Le moment magnétique du manganèse est donc une fonction de la "densité électronique" au niveau de la maille, notion qui associe les effets contraires du nombre d'électrons engagés et des distances interatomiques.

Cet effet du métal M est analogue au rôle du métalloïde mis en évidence précédemment par Bouchaud.

Les solutions solides $M_{1-x}M''Mn_3N$ révèlent l'existence de véritables diagrammes de phases qui ont été précisés. Le passage d'un domaine à un autre est discontinu ; il s'accompagne d'une modification brutale de toutes les propriétés physiques et des caractéristiques cristallographiques.

Une étude comparative des solutions solides met en relief, la relation directe entre le nombre d'électrons engagés par l'élément M d'une part, la structure magnétique et le type de transition d'autre part.

Enfin l'étude par diffraction X aux basses températures montre que les déformations qui accompagnent les transitions du premier ordre interviennent à l'approche des "densités électroniques" limites de stabilité.

Successivement nous observons les structures suivantes :

$CuMn_3N$	T_1	maille quadratique	$c/a < 1$
$ZnMn_3N$)	C	maille cubique	a
$GaMn_3N$)			
$Ga_{0,5}Ge_{0,5}Mn_3N$	T_1	maille quadratique	$c/a > 1$
$GeMn_3N$)	T_4	déformation avec pivotement alterné des octaèdres, maille quadratique quadruple ($a\sqrt{2}$, $a\sqrt{2}$, $2a$)	
$AsMn_3N$)			

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - J.P. BOUCHAUD -
Thèse Paris (1967)
- 2 - KIEFFER, BENESOWSKY -
"Hartstoffe" Springer Wien (1963)
- 3 - SCHENK, KORTENGRÄBER -
Anorg. Allgem. Chem. 210 273 (1933)
- 4 - GUILLAUD, WYART -
J. Rech. Cent. Nat. Rech. Sci. Lab. Bellevue Paris 3
123 (1947)
- 5 - LEHL, ETTMAYER, KUTZELNIGG -
Z. Metallk. 53 715 (1962)
- 6 - R. FRUCHART, D. BOURSIER, J.P. SENATEUR, M. BLOIN -
Mise au point non publiée
- 7 - BOURSIER -
Communication privée
- 8 - FRUCHART -
Mise au point non publiée
- 9 - NEEL -
J. Phys. Radium 9 185 (1948)
- 10 - BOZORTH
Ferromagnetism. D. Van Nostrand Cie N.Y. 5ème édition
- 11 - PAUTHENET -
Thèse Grenoble (1951)
- 12 - WEISS, FORRER -
Ann. Phys. 12 279 (1929)
- 13 - CRANGLE -
Rev. Met. 7 26 (1962)
- 14 - BERNIER -
Thèse Paris (1965). Ann. Chim.
- 15 - NEEL -
Ann. Phys. (1948) 12 III 137

- 16 - MORRAL -
J. Iron Steel Inst. 130 419 (1930)
- 17 - SCHÖBEL, STADELMAIER -
Z. Metallk. 55 378 (1964)
- 18 - STADELMAIER -
Z. Metallk. 52 758 (1951)
- 19 - STADELMAIER, HUTTER, KOTHARI -
Z. Metallk. 51 41 (1960)
- 20 - STADELMAIER, HUTTER -
Act. Metal. 7 415 (1959)
- 21 - STADELMAIER, HUTTER -
Z. Metallk. 50 199 (1959)
- 22 - HUTTER, STADELMAIER, FRAKER -
Metall. 14 21 (1960)
- 23 - HUTTER, STADELMAIER -
Z. Metallk. 50 625 (1959)
- 24 - STADELMAIER -
Z. Metallk. 52 758 (1951)
- 25 - STADELMAIER, HARDY -
Z. Metallk. 52 391 (1961)
- 26 - STADELMAIER, YUN -
Z. Metallk. 52 477 (1961)
- 27 - HUTTER, STADELMAIER -
Acta Metal. 6 367 (1958)
- 28 - STADELMAIER, HARDY -
Trans. A.I.M.E. 218 859 (1960)
- 29 - STADELMAIER, HARDY -
Metall. 14 778 (1960)
- 30 - STADELMAIER, WALLER -
Metall. 15 125 (1961)
- 31 - STADELMAIER, HAMMAD -
Metall. 15 124 (1961)
- 32 - STADELMAIER, DUPLESSIS -
Metall. 15 793 (1961)

- 33 - STADELMAIER, HUTTER -
Z. Metallk. 49 600 (1958)
- 34 - STADELMAIER, HUTTER, HARDY -
Z. Metallk. 51 210 (1960)
- 35 - SAMSON, BOUCHAUD, FRUCHART -
C.R. Acad. Sci. 259 392 (1964)
- 36 - BOUCHAUD, FRUCHART, PAUTHENET, GUILLOT, BARTHOLIN, CHAISSE -
J. Appl. Phys. Mag. 37 (1966)
- 37 - BOUCHAUD, FRUCHART -
Brevet C.N.R.S. France n° 16111 (1965)
- 38 - MADAR, ROUAULT, FRUCHART, LORTHIOIR, BOUCHAUD -
C.R. Acad. Sci. 264 308 (1967)
- 39 - BOUCHAUD, SENATEUR, FRUCHART -
Communication au congrès de l'Ass. Française de Cristallo-
graphie. Lyon avril (1967)
- 40 - BOUCHAUD, Mme FRUCHART, LORTHIOIR, FRUCHART -
C.R. Acad. Sci. 262 C 640 (1966)
- 41 - FRUCHART, Mme FRUCHART, BOUCHAUD, LORTHIOIR, MADAR,
ROUAULT -
Mat. Res. Bull. 2 1009 (1967)
- 42 - BARBERON, LORTHIOIR, FRUCHART -
Bull. Soc. Chim. de France 2329 7 (1969)
- 43 - GUILLOT, PAUTHENET -
C.R. Acad. Sci. 258 3242 (1964)
- 44 - BOUCHAUD, FRUCHART, GUILLOT, BARTHOLIN, CHAISSE -
C.R. Acad. Sci. 261 655 (1965)
- 45 - BOUCHAUD, FRUCHART -
C.R. Acad. Sci. 261 458 (1965)
- 46 - BOUCHAUD, FRUCHART -
Bull. Soc. Chim. 1579 (1964)
- 47 - BARBERON, MADAR, Mme FRUCHART, LORTHIOIR, FRUCHART -
Mat. Res. Bull. Vol. 5 1 (1970)
- 48 - Séminaire SUCHET (1968-1969). Ed. Masson
- 49 - MADAR, BARBERON, Mme FRUCHART, LORTHIOIR, FRUCHART -
Communication à la troisième conf. international des
métaux de transition. Oslo (1969)

- 50 - R. FRUCHART, Mmes A.M. BLANC et E. FRUCHART, J.P. BOUCHAUD
et J.P. SENATEUR -
Colloque d'Orsay sur les composés semi-métalliques (1965)
- 51 - E. BERTAUT, D. FRUCHART, J.P. BOUCHAUD, R. FRUCHART -
Sol. State Comm. 6251 (1968)
- 52 - PHILLIPSBORN, LAVES -
Acta Cryst. 17 213 (1964)
- 53 - BECK -
Electronic structure and alloy chemistry of the transition
elements 197 (1963). Intersc. Publ. N.Y.
- 54 - BROOCKOUSE, MYERS -
Can. J. Phys. 35 313 (1957)
- 55 - MYERS -
Can. J. Phys. 35 819 (1957)
- 56 - BUTTERS, MYERS -
Phil. Mag. 46 7 132 (1955)
- 57 - BUTTERS, MYERS -
Phil. Mag. 116 7 895 (1955)
- 58 - HOWE, MYERS -
Phil. Mag. 8 2 554 (1957)
- 59 - SWANSON -
Canad. J. Phys. 40 719 (1962)
- 60 - JUZA, DENKE, PUFF -
Zeit. Eleck. 5 551 (1953)
- 61 - JUZA, PUFF -
Zeit. Eleck. 61 810 (1957)
- 62 - JUZA, PUFF, WAGENKNECHT -
Zeit. Eleck. 61 804 (1957)
- 63 - GOODENOUGH, WOLD, ARNOTT -
J. Appl. Phys. 31 5 342 (1960)
- 64 - GOODENOUGH -
Magnetism and Chemical Bond. Wiley Inter. N.Y. 343 (1963)
- 65 - TAKEI, SHIRANE, FRAZER -
Phys. Rev. 119 122 (1960)
- 66 - TAKEI, SHIRANE, HEIKER -
Phys. Rev. 125 1893 (1962)

- 67 - MEKATA -
J. Phys. Soc. Japan 17 5 796 (1962)
- 68 - HÄGG -
Z. Physik. Chem. B 12 33 (1931)
- 69 - ASANUMA -
J. Phys. Soc. Japan 15 1136 (1960)
- 70 - BACON, STREET, SMITH -
Proc. Roy. Soc. A 241 223 (1957)
- 71 - NOWOTNY -
Radex Rundschau Heft 2 41 (1953)
- 72 - DE BERGEVIN, MULDAWER -
C.R. Acad. Sci. 252 1347 (1962)
- 73 - RIMIER -
J. Phys. Rad. 22 121 (1961)
- 74 - SHIRANE, TAKEI, RUBY -
Phys. Rev. 126 1 49 (1962)
- 75 - GUILLAUD, WYART -
Rev. Met. 45 271 (1948)
- 76 - GUILLAUD, WYART -
Rev. Mod. Phys. 25 119 (1953)
- 77 - WIENER, BERGER -
Metals 7 360 (1955)
- 78 - JACK -
Proc. Roy. Soc. A vol. 195 34 (1947)
- 79 - BRISI -
Metall. Italiana 9 406 (1955)
- 80 - SCHENCK -
Kortengraber Zeit. All. Chemie 210 273 (1933)
- 81 - HÄGG -
Z. Physik. Chemie B 4 346 (1929)
- 82 - OCHSENFELD -
Ann. Phys. 5 12 353 (1932)
- 83 - ISHIWARA -
Sc. Rep. Tohoku Univ. 5 55 (1916)

- 84 - B.C. FRAZER -
Phys. Rev. 112 751 (1958)
- 85 - ZENER -
Phys. Rev. 81 440 (1951)
- 86 - ZENER -
Phys. Rev. 82 403 (1951)
- 87 - BARBERON -
Communication privée
- 88 - BRUHAT -
Thermodynamique. Ed. Masson
- 89 - KITTEL -
Phys. Rev. 120 335 (1960)
- 90 - RODBELL, BEAN -
J. of Appl. Phys. 33 3 1037 (1962)
- 91 - BEAN, RODBELL -
Phys. Rev. 126 1 104 (1962)
- 92 - GOODENOUGH, RIDGLEY, NEWMANN -
International Conference of Magnetism. Nottingham (1964)
- 93 - KOUVEL, HARTELIUS -
Phys. Rev. 123 124 (1961)
- 94 - FAKIDOV, YU, TSIOVKIN -
Fiz. Met. i Metalloved, Akad. Nauk. SSSR 7 685 (1959)
- 95 - FALLOT, HOCART -
Rev. Sci. 77 498 (1939)
- 96 - DE BERGEVIN, MULDAWER -
C.R. Acad. Sci. 252 1347 (1961)
- 97 - SWOBODA, CLOUD, BITHER, SADLER, JARRETT -
Phys. Rev. Letters 4 509 (1960)
- 98 - CLOUD, JARRETT, AUSTIN, ADELSON -
Phys. Rev. 120 1969 (1960)
- 99 - JARRETT, BIERSTED, DANIELL, SPARKS -
J. Appl. Phys. 32 578 (1961)
- 100 - BIERSTED, DARNELL, CLOUD, FLIPPIN, JARRETT -
Phys. Rev. Letters 8 15 (1962)

- 101 - GUILLOT, PAUTHENET -
C.R. Acad. Sci. 263 C 527 (1966)
- 102 - YUZUKI -
J. Phys. Soc. Japan 15 2007 (1960)
- 103 - A.J. HEEGER, BECKMAN, PORTIS -
Phys. Rev. 123 1652 (1961)
- 104 - E. BERTAUT, D. FRUCHART, R. FRUCHART, R.MADAR -
A paraître
- 105 - BÖLLER -
Monatsch 99 2444 (1968)
- 106 - MURTHY, BEGUM, SOMANATHAN, SRINISAVAN and MRLN MURTHY -
J. Phys. Chem. Solids 30 939 (1969)
- 107 - KURYAMA, HOSOYA, SUZUKI -
Phys. Rev. 130 1963 898
- 108 - Mme FRUCHART, LORTHIOIR, BARBERON, MADAR, FRUCHART -
A paraître
- 109 - TERAOKA -
Naturwissenschaften 45 620 (1958)
- 110 - STADELMAIER -
Developments in the structural chemistry of Alloy phases
Plenum Press (1969)
- 111 - B.W. BATTERMAN et C.S. BARRETT -
Phys. Rev. Letters 13 390 (1964)
- 112 - R. MAILFERT, B.W. BATTERMAN, J.J. HANAK -
Phys. Let. 24 A 315 (1967)
- 113 - BONNEROT -
Thèse Orsay (1966)
- 114 - J. LABBE et J. FRIEDEL -
Journal de Physique 27 153 (1966)
- 115 - J. LABBE, S. BARISIC et J. FRIEDEL -
Phys. Rev. Let. 19 1039 (1967)
- 116 - S. BARISIC -
Thèse 3ème cycle Orsay (1968)
- 117 - J. LABBE -
Thèse Orsay (1968)

- 118 - HASCHKE, NOWOTNY, BENESOWSKY -
Mh. Chem. 98 2157 (1967)
- 119 - MEKATA, HARUNA, TAKAKI -
J. of the Phys. Soc. Japan 21 11 2267 (1966)
- 120 - GOODENOUGH, LONGO -
A paraître

